

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ingeniería



Estudio técnico de determinación de modelos cinéticos para el cálculo de las variables de diseño básicas de los reactores empleados para la polimerización de poli (ácido láctico), a partir de ácido láctico grado industrial

Trabajo de graduación en modalidad Megaproyecto presentado por:

Edgar Andrés Morales Santizo

para optar al grado académico de Licenciado en Ingeniería de Alimentos;

María del Pilar Soto van der Sluys Veer,

Marian Isabella López Monroy y

José Gabriel Castillo Ericastilla

para optar al grado académico de Licenciados en Ingeniería Química

Guatemala

2015

Estudio técnico de determinación de modelos cinéticos para el cálculo de las variables de diseño básicas de los reactores empleados para la polimerización de poli (ácido láctico), a partir de ácido láctico grado industrial

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ingeniería



Estudio técnico de determinación de modelos cinéticos para el cálculo de las variables de diseño básicas de los reactores empleados para la polimerización de poli (ácido láctico), a partir de ácido láctico grado industrial

Trabajo de graduación en modalidad Megaproyecto presentado por:

Edgar Andrés Morales Santizo

para optar al grado académico de Licenciado en Ingeniería de Alimentos;

María del Pilar Soto van der Sluys Veer,

Marian Isabella López Monroy y

José Gabriel Castillo Ericastilla


para optar al grado académico de Licenciados en Ingeniería Química

Guatemala

2015

Vo. Bo. :

(f) 
Ing. Cristián Rossi

(f) 
Ing. Gamaliel Zambrano

Directores de los estudiantes que trabajaron el Megaproyecto:

(f) 
Ing. Gamaliel Zambrano

(f) 
Licda. Ana Silvia Colmenares

Fecha de aprobación: Guatemala 17 de noviembre de 2015.

CONTENIDO

LISTA DE CUADROS	xiii
RESUMEN	xix
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
III. JUSTIFICACIÓN	7
IV. MARCO TEÓRICO	9
A. LACTOSUERO	9
B. FERMENTACIÓN ÁCIDO LÁCTICA	9
C. MICROORGANISMOS COMÚNMENTE UTILIZADOS	9
D. MATERIAS PRIMAS	11
E. POLÍMEROS	12
F. POLIMERIZACIÓN	12
G. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	13
H. POLÍMEROS BIODEGRADABLES	13
I. ÁCIDO POLILÁCTICO	14
J. CINÉTICA DE UNA REACCIÓN	14
K. REACCIONES DE ACELERACIÓN (CATÁLISIS)	15
L. ÁCIDO LÁCTICO	16
M. MECANISMOS DE REACCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO	17
N. OLIGOMERIZACIÓN DEL ÁCIDO LÁCTICO	18
O. REACTOR QUÍMICO	19
P. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	19
Q. ECUACIÓN DE CAROTHERS	21
R. ANÁLISIS RMN	22
S. MÉTODO INTEGRAL PARA DETERMINAR VELOCIDAD DE REACCIÓN	24
T. REACTORES	24
U. DIMENSIONAMIENTO DE UN REACTOR	26
V. ANTECEDENTES	31
VI. METODOLOGÍA	39
A. METODOLOGÍA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO	39
B. METODOLOGÍA OLIGOMERIZACIÓN	44
C. METODOLOGÍA VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR	45
D. METODOLOGÍA PARA POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA TEMPERATURA	49
E. REACTIVOS UTILIZADOS	50

F. DATOS DE PLACA	51
VII. RESULTADOS	53
A. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO	53
B. OLIGOMERIZACIÓN	60
C. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR.....	62
B. POLIMERIZACIÓN VARIANDO TEMPERATURA	66
VIII. ANÁLISIS DE RESULTADOS	69
A. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO	69
B. OLIGOMERIZACIÓN	74
C. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR.....	76
D. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA TEMPERATURA	83
IX. CONCLUSIONES	87
A. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO	87
B. OLIGOMERIZACIÓN	87
C. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR.....	88
D. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA TEMPERATURA	88
X. RECOMENDACIONES.....	89
XI. BIBLIOGRAFÍA.....	93
XII. ANEXOS.....	97
D. POLIMERIZACIÓN VARIANDO TEMPERATURAS.....	160
XIII. GLOSARIO.....	175

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Bacterias ácido lácticas homo y heterofermentativas y su configuración	10
Cuadro 2. Leyes de velocidad y constantes de velocidad	15
Cuadro 3. Pesos moleculares promedio	20
Cuadro 4. Valores de las constantes K_1 y K_2 para tanques cuya anchura es igual al 10% del diámetro	28
Cuadro 5. Curvas para determinar el número de potencia para un agitador de cinta helicoidal	29
Cuadro 6. Resultados de un tamizaje de catalizadores para policondensación directa del ácido láctico	32
Cuadro 7. Propiedades moleculares de polímeros obtenidos	33
Cuadro 8. Propiedades del catalizador utilizado experimentalmente	50
Cuadro 9. Propiedades del ácido láctico utilizado experimentalmente	50
Cuadro 10. Datos de placa del kit de destilación	51
Cuadro 11. Datos de placa de la termocupla	51
Cuadro 12. Datos de placa de la estufa	51
Cuadro 13. Datos de placa de la balanza de laboratorio	51
Cuadro 14. Caracterización del suero lácteo recibido para la realización del ensayo experimental.	53
Cuadro 15. Comparación del porcentaje de proteínas presentes después de diferentes tratamientos al suero .	53
Cuadro 16. Comparación del pH promedio después de los diferentes tratamientos aplicados al suero lácteo.	54
Cuadro 17. Promedio de células inoculadas de <i>Lactobacillus casei</i> en diluciones de 10^6 y 10^5 UFC/ mL...	54
Cuadro 18. Comparación del pH de distintos medios de cultivo y crecimiento de <i>Lactobacillus casei</i>	55
Cuadro 19. Concentración de suplementos para la fermentación de lactosa y sulfato de amonio	55
Cuadro 20. Concentración de ácido láctico obtenido con el tratamiento por desproteínización con $AlCl_3$	55
Cuadro 21. Concentración de ácido láctico obtenido con el tratamiento por desproteínización con $FeCl_3$	56
Cuadro 22. Concentración de ácido láctico obtenido con desproteínización con tratamiento térmico.....	56
Cuadro 23. Conversión de lactosa en ácido láctico por la ruta metabólica de la homofermentación	57
Cuadro 24. Parámetros calculados para el modelo cinético	60
Cuadro 25. Pesos moleculares obtenidos de la reacción de oligomerización a diferentes temperaturas	61
Cuadro 26. Características básicas del reactor	61
Cuadro 27. Resultados de la expresión de la velocidad de reacción para los datos experimentales	62
Cuadro 28. Resultados del dimensionamiento del primer reactor para una configuración en serie	63
Cuadro 29. Resultados del dimensionamiento del segundo reactor para una configuración en serie	63
Cuadro 30. Resultados del dimensionamiento del tercer reactor para una configuración en serie	64
Cuadro 31. Resultados del sistema de agitación del primer reactor para una configuración en serie	64
Cuadro 32. Resultados del sistema de agitación del segundo reactor para una configuración en serie.....	64
Cuadro 33. Resultados del sistema de agitación del tercer reactor para una configuración en serie	64
Cuadro 34. Resultados de la cinética experimental para la polimerización de oligómeros a $190^\circ C$	66
Cuadro 35. Parámetros de diseño del reactor para la polimerización	66
Cuadro 36. Flujos y concentraciones del balance de masa	97
Cuadro 37. Flujos y concentraciones del balance de masa	98
Cuadro 38. Flujos y concentraciones del balance de masa	100
Cuadro 39. Flujos y concentraciones del balance de masa	101
Cuadro 40. Flujos y concentraciones del balance de masa	103
Cuadro 41. Flujos y concentraciones del balance de masa	104
Cuadro 42. Datos obtenidos para determinar el orden de reacción por el método diferencial	124
Cuadro 43. Datos obtenidos para determinar el orden de reacción por el método integral	125
Cuadro 44. Datos originales a temperatura de $140^\circ C$	126
Cuadro 45. Datos originales a temperatura de $150^\circ C$	126
Cuadro 46. Datos originales a temperatura de $160^\circ C$	126
Cuadro 47. Datos originales a temperatura de $170^\circ C$	126
Cuadro 48. Datos experimentales obtenidos de las pruebas de laboratorio	127
Cuadro 49. Masa de agua obtenida por el Método de peso de agua directo (g)	128

Cuadro 50. Masa de agua obtenida por el Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero (g)	128
Cuadro 51. Número relativo de protones en el polímero obtenido por el Método de H-RMN	128
Cuadro 52. Datos obtenidos por titulaciones	129
Cuadro 53. Condiciones de operación de pruebas a escala laboratorio	129
Cuadro 54. Datos calculados de titulación de ácido láctico.....	134
Cuadro 55. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 0.5% v/v de catalizador	134
Cuadro 56. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 0.75% v/v de catalizador	134
Cuadro 57. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 1% v/v de catalizador	135
Cuadro 58. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 1.25% v/v de catalizador	135
Cuadro 59. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 1.5% v/v de catalizador	135
Cuadro 60. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 0.5% v/v de catalizador.....	136
Cuadro 61. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 0.75% v/v de catalizador	136
Cuadro 62. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 1% v/v de catalizador	136
Cuadro 63. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 1.25% v/v de catalizador	137
Cuadro 64. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 1.5% v/v de catalizador.....	137
Cuadro 65. Datos calculados para el método por H-RMN con 0.5% v/v de catalizador	137
Cuadro 66. Datos calculados para el método por H-RMN con 0.75% v/v de catalizador	138
Cuadro 67. Datos calculados para el método por H-RMN con 1% v/v de catalizador	138
Cuadro 68. Datos calculados para el método por H-RMN con 1.25% v/v de catalizador	138
Cuadro 69. Datos calculados para el método por H-RMN con 1.5% v/v de catalizador	138
Cuadro 70. Datos calculados para determinar la constante cinética para el método por H-RMN	139
Cuadro 71. Datos calculados para el dimensionamiento del reactor	139
Cuadro 72. Gramos de agua generados en la oligomerización de ácido láctico	160
Cuadro 73. Gramos de oligómero utilizados en la polimerización.....	160
Cuadro 74. Gramos de agua generados en la polimerización	161
Cuadro 75. Moles de agua generados en la oligomerización.....	161
Cuadro 76. Moles de agua generados en la polimerización.....	161
Cuadro 77. Moles de agua totales generados en oligomerización y polimerización (sin humedad inicial)....	161
Cuadro 78. Moles de sitios activos presentes	162
Cuadro 79. Grado de conversión (p) de la reacción de polimerización	162
Cuadro 80. Longitud de la cadena (n) del polímero	163
Cuadro 81. Peso molecular promedio del polímero	163
Cuadro 82. Conversiones del polímero utilizadas en cada temperatura a diferentes tiempos	163
Cuadro 83. Datos calculados para la determinación de la energía de activación de la reacción	164
Cuadro 84. Determinación de orden de reacción de polimerización a 190 °C con el método integral	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Compuestos del proceso de polimerización de poli (ácido láctico)	14
Figura 2. Isómeros del ácido láctico	16
Figura 3. Mecanismos de reacción para la polimerización de PLA.....	18
Figura 4. Mecanismo de reacción de la policondensación	19
Figura 5. Estado de espín.....	23
Figura 6. Diferencia de energía entre espines.....	23
Figura 7. Tanque típico del proceso con agitación	26
Figura 8. Agitadores para líquidos de viscosidad moderada	27
Figura 9. Mediciones para un sistema de agitación en un tanque.....	28
Figura 10. Agitador de tipo cinta helicoidal	29
Figura 11. Cambio en Mw en SSP con 0.5% catalizador.....	34
Figura 12. Cambio en Mw en SSP con 1% catalizador	34
Figura 13. Cambio en Mw en SSP con 2% catalizador	35
Figura 14. Polimerización con 0.53% de catalizador	36
Figura 15. Polimerización con 0.86% catalizador	36
Figura 16. Comparación temperatura de TV a 150°C	36
Figura 17. Comparación temperatura de TV a 170°C	37
Figura 18. Espectro H-RMN de PLA iniciado por SnOct ₂	37
Figura 19. Diagrama de flujo del proceso de producción de ácido láctico	39
Figura 20. Sistema utilizado para las reacciones de oligomerización.....	44
Figura 21. Comparación de porcentaje de proteínas (m/v) después de los tratamientos aplicados al suero	54
Figura 22. Producción de ácido láctico con suplementos para desproteínización con AlCl ₃	57
Figura 23. Producción de ácido láctico con suplementos para desproteínización con temperatura	58
Figura 24. Producción de ácido láctico entre métodos de desproteínización de AlCl ₃ y temperatura	59
Figura 25. Comportamiento del peso molecular durante la reacción, a diferentes temperaturas.....	60
Figura 26. Ajuste de datos experimentales a 150°C al modelo propuesto.....	61
Figura 27. Diagrama del reactor en la fase de oligomerización.....	62
Figura 28. Ajuste de datos experimentales al modelo teórico determinado	63
Figura 29. Diseño del sistema de reactores de polimerización en serie.....	65
Figura 30. Dimensiones del reactor para la polimerización	66
Figura 31. Ajuste del modelo cinético	67
Figura 32. Balance de masa para fermentación del suero desproteínizado por AlCl ₃ con el suplemento 1	97
Figura 33. Balance de masa para fermentación del suero desproteínizado por AlCl ₃ con el suplemento 2	98
Figura 34. Balance de masa para fermentación del suero desproteínizado por AlCl ₃ con el suplemento 3	100
Figura 35. Balance de masa fermentación del suero desproteínizado por temperatura con el suplemento 1	101
Figura 36. Balance de masa para fermentación de suero desproteínizado por temperatura con sup. 2	102
Figura 37. Balance de masa para fermentación de suero desproteínizado por temperatura con el sup. 3	104
Figura 38. Cromatograma suero lácteo muestra 1	106
Figura 39. Cromatograma suero lácteo muestra 2	107
Figura 40. Cromatograma suero lácteo muestra 3	108
Figura 41. Cromatograma AlCl ₃ suplemento 1	109
Figura 42. Cromatograma AlCl ₃ suplemento 2	110
Figura 43. Cromatograma AlCl ₃ suplemento 3	111
Figura 44. Cromatograma FeCl ₃ suplemento 1	112
Figura 45. Cromatograma FeCl ₃ suplemento 2	113
Figura 46. Cromatograma FeCl ₃ suplemento 3.....	114
Figura 47. Cromatograma met. térmico suplemento 1	115
Figura 48. Cromatograma met. térmico suplemento 2	116

Figura 49. Cromatograma met. térmico suplemento 3	117
Figura 50. AlCl ₃ suplemento 1 (3 mL inoculado)	118
Figura 51. AlCl ₃ suplemento 2 (3 mL inoculado)	119
Figura 52. Cromatograma Met. Térmico suplemento 1 (3 mL inoculado).....	120
Figura 53. Cromatograma met. térmico suplemento 2 (3 mL inoculado).....	121
Figura 54. Gráfico utilizado para encontrar el orden de reacción por el método diferencial.....	124
Figura 55. Comportamiento de la velocidad de concentración si la reacción es de orden 3.....	125
Figura 56. Comportamiento de la velocidad de concentración si la reacción es de orden 4.....	125
Figura 57. Comportamiento de la velocidad de concentración si la reacción es de orden 4.11.....	126
Figura 58. Peso molecular de polímero con 0.5% de catalizador con el método de peso de agua	140
Figura 59. Conversión oligómero a polímero con 0.5% de catalizador con el método de peso de agua	140
Figura 60. Concentración de COOH con 0.5% de catalizador con el método de peso de agua.....	141
Figura 61. Peso molecular de polímero con 0.75% de catalizador con método de diferencia de pesos	141
Figura 62. Conversión oligómero polímero con 0.75% de catalizador con método diferencia de pesos	142
Figura 63. Concentración de COOH con 0.75% de catalizador con método de diferencia de pesos	142
Figura 64. Peso molecular de polímero obtenido con 1% v/v de catalizador con el método por H-RMN	143
Figura 65. Conversión de oligómero a polímero con 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN	143
Figura 66. Concentración de COOH con el tiempo con 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN ...	144
Figura 67. Determinación de constante cinética con 1% de catalizador con método de H-RMN	144
Figura 68. H-RMN del ácido láctico	145
Figura 69. H-RMN del oligómero	145
Figura 70. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 0.5 h.....	146
Figura 71. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 8 h.....	146
Figura 72. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 8 h.....	147
Figura 73. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 8 h.....	147
Figura 74. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 0.5 h.....	148
Figura 75. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 8 h.....	148
Figura 76. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 5 h.....	149
Figura 77. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 0.5 h.....	149
Figura 78. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 5 h.....	150
Figura 79. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 8 h.....	150
Figura 80. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 3 h.....	151
Figura 81. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 0.5 h.....	151
Figura 82. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 3 h.....	152
Figura 83. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 1 h.....	152
Figura 84. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 1 h.....	153
Figura 85. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 1 h.....	153
Figura 86. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 3 h.....	154
Figura 87. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 1 h.....	154
Figura 88. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 0.5 h.....	155
Figura 89. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 3 h.....	155
Figura 90. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 3 h.....	156
Figura 91. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 5 h.....	156
Figura 92. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 1 h.....	157
Figura 93. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 5 h.....	157
Figura 94. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 5 h.....	158
Figura 95. Fotografía del sistema utilizado para las pruebas experimentales	158
Figura 96. Fotografía del polímero obtenido con 0.75% de catalizador en 8 h	159
Figura 97. Fotografía del polímero obtenido con 1% de catalizador en 8 h	159
Figura 98. Linealización para la determinación de la energía de activación	164
Figura 99. Determinación de orden de reacción de polimerización a 190 °C usando método integral.....	165
Figura 100. Gráfica de conversión vs tiempo para cada temperatura	165

Figura 101. Diagrama del sistema a escala laboratorio	173
Figura 102. Correlación entre número de potencia y número de Reynolds para agitador helicoidal (2).....	174

RESUMEN

La producción de poli (ácido láctico), conocido como PLA, se puede realizar de distintas maneras a partir de ácido láctico. El ácido láctico puede producirse a partir de fermentación de melaza, que es un residuo de la producción de azúcar. En Guatemala hay una gran producción de azúcar, por lo cual se tiene melaza en grandes cantidades. Esta melaza se puede aprovechar para producir poli (ácido láctico), ya que es un polímero que puede sustituir los polímeros producidos a partir de petróleo.

En la producción de estos polímeros biodegradables es vital determinar las características cinéticas del proceso de polimerización y por lo tanto, hacer más eficiente el proceso y el equipo involucrado. Una variable muy importante es la temperatura de reacción en la polimerización y la concentración de catalizador que se pueda utilizar para agilizar la reacción.

En cuanto a oligomerización, se calculó la temperatura mínima que permite obtener un peso molecular máximo del polímero, se analizó la cinética usando reacciones de oligomerización a distintos tiempos de reacción (0.5, 1, 3, 5 y 8 horas), a temperaturas de 140, 150, 160 y 170°C, manteniendo constante el volumen y la presión (en este caso menor que la atmosférica).

Para la polimerización, se realizaron pruebas experimentales con octoato de estaño, como catalizador, para determinar el modelo cinético de reacción de la polimerización y, a partir de él, se determinaron los parámetros básicos para el diseño de los reactores para esa fase de la reacción. También se determinó un modelo cinético que permitiera obtener las variables de diseño básicas de un reactor para la síntesis de PLA según la variación en la temperatura.

En la oligomerización, se obtuvo un peso molecular de 557.2567 g/mol al realizar una reacción de 8 horas, a 150°C, manteniendo el vacío a 30 cm H₂O. En cuanto a la polimerización, se determinó experimentalmente el modelo cinético que predice el comportamiento de la reacción a lo largo del tiempo y es de la forma siguiente: $-r_{COOH} = 11.226 \frac{L^{1.12}}{mol^{1.12} h} * 0.0309 \frac{mol}{L} * C_{COOH}^{1.12}$. Con este modelo se calculó una serie de tres reactores tipo CSTR de volúmenes 0.796, 2.435 y 7.223 m³, con un agitador de cinta helicoidal doble con potencias de 28.4, 86.9 y 257.7 kW, respectivamente. Por otro lado, la mejor temperatura fue de 190 °C, con la cual se obtuvo una reacción de orden 1.8, con una constante cinética de reacción de 0.0208 L^{0.8}/mol^{0.8}h.

I. INTRODUCCIÓN

El ácido láctico es un producto de la fermentación de algunos desechos agroindustriales, como por ejemplo, la melaza. Este tiene distintas aplicaciones en la industria alimenticia, química, farmacéutica y también se puede utilizar para producir polímeros. En esta última aplicación, el ácido láctico se puede polimerizar para formar poli (ácido láctico) por distintos métodos, de los cuales los más importantes son: policondensación directa y policondensación por apertura de anillo. La policondensación directa inicia con una etapa de oligomerización donde se esterifica el ácido láctico usando una destilación al vacío y luego, una segunda etapa de polimerización en presencia de un catalizador a alta temperatura y vacío. La policondensación por apertura de anillo comienza con una oligomerización, luego el oligómero sintetizado se despolimeriza con un catalizador, al tiempo que por destilación azeotrópica con un disolvente, se obtiene un dímero cíclico del ácido láctico (lacturo), el cual es polimerizado con calor, vacío y un catalizador.

El poli (ácido láctico) es un poliéster biodegradable producido a partir de distintas fuentes renovables, es rígido y puede moldearse por extrusión o inyección. Este polímero es utilizado usualmente para varias aplicaciones debido a sus ventajas: es amigable con el ambiente por ser biodegradable, reciclable y compostable; es biocompatible, por lo cual se usa en aplicaciones médicas; también es procesable térmicamente y mejor en este aspecto, en comparación a otros polímeros; además, el PLA requiere una menor cantidad de energía para producirlo a comparación de los polímeros derivados del petróleo.

La producción de este polímero se puede realizar por distintos mecanismos. Uno de ellos es la policondensación, la cual se lleva a cabo en un rango entre 150 y 190 °C, por 8 horas, a una presión menor que la atmosférica. Para disminuir los costos de producción del mismo, se puede hacer un estudio para determinar el efecto de la temperatura buscando el aumento de rendimiento y peso molecular, sin cambiar el volumen del reactor y la presión.

Para llevar a cabo esta reacción de polimerización de PLA es necesario contar con un reactor, el cual permita llevarla a cabo a condiciones controladas y así, obtener una mayor conversión del producto. Para el diseño del reactor es de suma importancia contar con un modelo cinético que permita expresar el comportamiento de la reacción de polimerización de ácido láctico respecto a diferentes condiciones. Un estudio a escala laboratorio permite obtener los valores del comportamiento de la reacción y así determinar el modelo cinético que permita la producción industrial del polímero.

Dependiendo de las condiciones de reacción y la producción industrial deseada, se debe determinar el tipo de reactor a utilizar. Existen tres principales reactores: Intermitente (stirred-tank reactor o “STR”), continuo agitado (continuous stirred-tank reactor o “CSTR”) y tubular (plug-flow reactor o “PFR”). Dependiendo de la cinética, mecanismo de reacción, condiciones de reacción y comportamiento a lo largo del tiempo, puede definirse cuál es el más adecuado para hacer la reacción de polimerización de PLA.

En este documento se presentan los objetivos, resultados y el análisis del estudio realizado para encontrar los modelos cinéticos, que permiten definir los parámetros básicos de los reactores utilizados para la oligomerización de ácido láctico y la polimerización de los oligómeros, para la producción de PLA.

II. OBJETIVOS

1. OBJETIVO GENERAL

- Determinar modelos cinéticos para el cálculo de las variables de diseño básicas de los reactores empleados para la polimerización de poli (ácido láctico), a partir de ácido láctico grado industrial mediante un estudio técnico.

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los parámetros básicos para la operación del proceso de fermentación del lactosuero por medio de la variación de la temperatura.
 - o Inocular la sepa de *Lactobacillus casei* en caldo BHI y evaluar los efectos que tiene el pH con Agar M17 según Terzaghi y caldo nutritivo; la temperatura del medio en la cantidad de las células inoculadas realizando un conteo en placa con agar PCA con diluciones de 10^{10} hasta 10^1 .
 - o Producir L(+) ácido láctico por medio de la fermentación del lactosuero dulce suplementado con lactosa y sulfato de amonio, previamente desproteinizado, suplementado con lactosa y sulfato de amonio, previamente desproteinizado, proveniente de una industria quesera utilizado *Lactobacillus casei*.
 - o Comparar la efectividad de la desproteinización del lactosuero usando $AlCl_3$, $FeCl_3$ y un tratamiento térmico, determinando el porcentaje de proteínas presentes en el suero antes y después de aplicar los tres tratamientos.
 - o Determinar el porcentaje de bioconversión de lactosa en ácido láctico en un ácido láctico en un suero dulce, de una industria quesera, para determinar la eficiencia y viabilidad y viabilidad del proceso.
- Determinar un modelo cinético para la reacción de oligomerización del ácido láctico para el cálculo de variables básicas de diseño de un reactor.
 - o Determinar la dependencia de la velocidad de reacción variando la temperatura con mediciones en distintas corridas, dejando constante volumen y presión en el reactor.

- Desarrollar un modelo cinético con datos experimentales, que permita predecir el comportamiento de la reacción de oligomerización midiendo la masa de oligómero, y por lo tanto, grado de polimerización.
- Determinar las variables de operación necesarias para la reacción de oligomerización para obtener el mejor rendimiento posible en el equipo usado, en un menor tiempo y con la cantidad mínima de recursos.
- Determinar un modelo cinético para el cálculo de variables básicas de diseño del reactor para la reacción de polimerización de oligómeros de ácido láctico grado reactivo según la variación de concentración de catalizador.
 - Utilizar un sistema a escala laboratorio para sintetizar poli (ácido láctico), a distintas concentraciones de catalizador (octoato de estaño), para determinar la dependencia de la velocidad de reacción contra el tiempo.
 - Construir un modelo cinético, con datos experimentales, que permita predecir el comportamiento de la reacción de polimerización en función del tiempo y calcular la velocidad de reacción en función de la variación de la concentración de catalizador.
- Calcular los parámetros básicos para el diseño de reactores para la fase de polimerización de oligómeros de ácido láctico grado reactivo variando las concentraciones de catalizador.
 - Determinar los parámetros básicos para el diseño de reactores de polimerización de oligómeros de ácido láctico grado reactivo (90% de pureza), según la variación de concentración de catalizador.
- Determinar un modelo cinético para el cálculo de las variables de diseño básicas de un reactor para la reacción de polimerización de oligómeros de ácido láctico según la variación en la temperatura.
 - Determinar la variación de la velocidad de reacción respecto al tiempo al sintetizar alr, PLA a escala laboratorio, utilizando octoato de estaño como catalizador y y diferentes temperaturas, midiendo los rendimientos, midiendo los rendimientos.
 - Determinar un modelo cinético utilizando datos experimentales, para predecir el comportamiento de la reacción de polimerización respecto al tiempo y determinar la velocidad de reacción a diferentes temperaturas.

- Calcular los parámetros básicos para el diseño de un reactor para la polimerización de oligómeros de ácido láctico variando la temperatura en la reacción.

III. JUSTIFICACIÓN

Las resinas plásticas se encuentran constituidas por moléculas de gran tamaño, denominadas macromoléculas. Estas se caracterizan por tener una gran inercia química, por lo que es muy difícil que sufran procesos de oxidación en presencia de humedad ambiental. Estas también tienen resistencia a la acción de diferentes agentes químicos. Esta característica de las resinas plásticas dificulta las reacciones que hacen posible la degradación y es muy útil cuando se deben diseñar materiales plásticos que requieren un largo ciclo de vida, como en el caso de materiales de construcción. Desde otra perspectiva, los productos desechables o de corto ciclo de vida (platos, vasos, cubiertos) tienen una vida útil muy corta pero el tiempo de degradación es exagerado en comparación.

Por estos motivos, al momento de buscar alternativas amigables al ambiente, se debe tomar en cuenta los materiales que sean biodegradables rápidamente después de ser utilizados. La degradación de los polímeros se produce por acciones físicas y reacciones químicas o biológicas en los enlaces de las cadenas. Esto provoca que las propiedades se reduzcan, se alteren o cambien. Los agentes causantes de estos cambios pueden ser la luz, calor, humedad, actividad biológica o combinaciones de los anteriores.

El poli (ácido láctico) es un polímero obtenido de la polimerización del ácido láctico, el cual se puede obtener de la melaza residual del proceso de fabricación de azúcar de caña. Se ha investigado su uso como polímero biodegradable, sintetizado sin plastificantes o catalizadores derivados del petróleo, debido al alto consumo del anterior e irregularidades en precio y disponibilidad (Jorba, 2012). Algunas estimaciones demuestran que un aumento del 10% en el precio del petróleo crudo podría reflejarse en un aumento de un 0.5% aproximadamente en el costo total de producción de materias primas como los plásticos (Jorba, 2012).

En Guatemala hay una gran producción de azúcar y, por lo tanto, de melaza, que se obtiene como subproducto o residuo de este proceso. Según Espinosa (Espinosa, 2012), por cada 100 t de caña de azúcar, se producen 2.8 t de melaza como residuo. La Asociación Bancaria de Guatemala registra alrededor de 235 mil hectáreas de cultivos de caña de azúcar en el país, con una producción de 20.8 millones de toneladas en una zafra (ABG, 2013). Esto indica que en una zafra se pueden producir alrededor de 582,400 t de melaza en Guatemala. Esta puede ser aprovechada para convertirla en un producto útil de valor, con un ciclo de vida corta, que sustituya a los polímeros fabricados a partir del petróleo.

La melaza se utiliza hoy en día para distintas aplicaciones, como alimento para ganado (alto contenido de carbohidratos), como fertilizante en el cultivo de la caña por su contenido de potasio (aunque tiene algunas desventajas, su uso como fertilizante es poco), para producir etanol por fermentación, siendo ésta la aplicación más utilizada. La melaza también puede fermentarse para producir ácido láctico, que es la materia prima principal en la producción de PLA (Cheesman, 2004). A pesar de esto, la melaza no se ha utilizado en Guatemala con este fin.

El PLA es una alternativa viable para algunos de los polímeros derivados del petróleo, ya que puede ser sintetizado a partir de ácido láctico, extraído de distintas fuentes, principalmente de residuos de la industria azucarera y alimenticia. Gracias a esto, el costo de materia prima es relativamente bajo y es necesario hacer estudios para reducir los costos de fabricación esperando que sean menores que los de los productos equivalentes a partir del petróleo.

IV. MARCO TEÓRICO

A. LACTOSUERO

El lactosuero es un líquido claro de color amarillo verdoso subproducto del procesamiento de leche en la elaboración de quesos, con una producción mundial de 82 millones de toneladas. Debido a la preocupación pública por el control de la polución ambiental ha incitado la búsqueda de la más conveniente económica y eficiente forma de aprovechamiento de los subproductos de la industria láctica. El suero de leche es el subproducto más abundante de la industria láctea, es el residual obtenido de la manufactura del queso. Debido al potencial que tiene este monómero de producir ácido poliláctico, un polímero biodegradable con aplicaciones industriales y médicas, se espera un crecimiento de 10 al 15% anual de su producción. (García, C. 2013) (Urribarrí, L. 2004)

B. FERMENTACIÓN ÁCIDO LÁCTICA

Desde el punto de vista bioquímico, la fermentación es muy importante, ya que es la fuente de energía de los organismos vivos. La fermentación es el proceso en el cual se genera ATP (adenosin tri fosfato) en el cual las sustancias de carácter orgánico actúan como donadores y receptores de los electrones. Para la fermentación no es necesaria la presencia de O_2 , ya que puede llevarse a cabo en presencia o ausencia del mismo. La fermentación aporta solamente una fracción de energía en comparación de la energía que se obtiene por la combustión de glucosa, y esto se debe a la ausencia de O_2 en la reacción. Esta capacidad de reaccionar sin oxígeno capacita a los organismos a adaptarse en zonas extremas, y es por esto que la fermentación es una reacción muy eficaz debido a las ventajas que conlleva. (Berg et. Al, 2008)

Las técnicas principalmente utilizadas consisten en usar células libres y células inmovilizadas. Con el sistema de células libres en fermentaciones por lote se han obtenido muy buenos resultados. Existen diferentes estrategias de fermentación para la producción del ácido láctico, una de ellas es utilizar glucosa junto con extracto de levadura, siendo uno de los métodos más efectivos, obteniendo aproximadamente una concentración de 90.3%.

C. MICROORGANISMOS COMÚNMENTE UTILIZADOS

La mayoría de las investigaciones se han llevado a cabo con bacterias ácido lácticas y hongos filamentosos del género *Rhizopus*. Debido a los bajos requerimientos de nutrientes y a sus características amililíticas, se considera a los hongos como ventajosos con respecto a las bacterias ácido lácticas. (García, C. 2010)

La morfología de los hongos es una característica de interés en la producción del ácido láctico, ya que su uso puede influir tanto positiva como negativamente; los hongos pueden crecer en forma de micelio individual, granular, en flóculos y en pellets esféricos. Se determinó que cuando la morfología

de *R. arrhizus* cambió de una estructura filamentosa a gránulos o “pellets”, después de un tiempo decrece la productividad del ácido láctico de 75.3% a 62.6%. Para mejorar la producción se induce el cultivo a la forma micelial ya que la productividad es más eficiente. Con pruebas y estudios con el cultivo se determinó que la forma de “pellet” produce un mayor rendimiento de ácido láctico que la forma flocular. (García, C. 2010)

La fermentación fúngica es ventajosa porque requiere un medio simple para producir ácido láctico, pero también necesita elevados niveles de aireación. En muchos casos, la glucosa es preferida como fuente de carbono para *Rhizopus spp.*, y luego, el almidón. (García, C. 2010)

Cuando se utilizan bacterias, se busca que éstas sean preferiblemente termófilas, que fermenten rápida y completamente los sustratos baratos, con adición mínima de nutrientes nitrogenados, que crezcan en valores bajos de pH, que presenten poca producción de biomasa y una despreciable cantidad de subproductos. (García, C. 2010)

Las bacterias ácido lácticas son organismos gram positivos, microaerófilos y catalasa negativos, forman ácido láctico como producto principal de la fermentación de los azúcares y pueden ser homofermentativas o heterofermentativas según la cantidad y la presencia del ácido. Existen bacterias homofermentativas obligadas y facultativas; dando lugar al ácido láctico como producto principal de la fermentación. (García, C. 2010)

Otras bacterias de importancia industrial incluyen *Lactobacillus delbrueckii ssp bulgaricus*, que utiliza la lactosa como fuente de carbono y *Lactobacillus pentosus*, que puede utilizar las pentosas de sulfito de residuos de licor. Otras especies homofermentativas son *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus leichmanii*, *Streptococcus lactis* y *Lactococcus lactis*. (García, C. 2010)

Cuadro 1. Bacterias ácido lácticas homo y heterofermentativas y su configuración

Género y especie	Homofermentativa	Heterofermentativa	Configuración ácido láctico
<i>Lactobacillus</i>			
<i>L. delbrueckii</i>	+	-	D(-)
<i>L. lactis</i>	+	-	D(-)
<i>L. bulgaricus</i>	+	-	D(-)
<i>L. casei</i>	+	-	L(+)
<i>L. plantarum</i>	+	-	DL
<i>L. curvatus</i>	+	-	DL
<i>L. brevis</i>	-	+	DL
<i>L. fermentum</i>	-	+	DL
<i>Sporolactobacillus</i>			
<i>S. inulinus</i>	+	-	D(-)
<i>Streptococcus</i>			
<i>S. cremoris</i>	+	-	L(+)
<i>S. lactis</i>	+	-	L(+)
<i>Leuconostoc</i>			
<i>L. mesenteroides</i>	-	+	D(-)

(García, C. 2010)

La efectividad que tienen las bacterias en la producción de ácido láctico depende estrictamente del medio en el cual se realiza la fermentación y los suplementos que se agreguen. Los géneros *Lactobacillus*, *Streptococcus* y *Enterococcus* son los más estudiados en la producción. Entre los microorganismos empleados para la producción de ácido, el *Lactobacillus helveticus* ATCC 8018, consume los nutrientes presentes en el suero, principalmente la lactosa, produciendo además del ácido láctico pequeñas trazas de productos volátiles como ácido acético y dióxido de carbono, siendo capaz de convertir el 85 % de la fuente de carbono suministrada en ácido láctico. (Urribarrí, L. 2004). En cuanto al *Lactobacillus bulgaricus*, este produce una conversión de 68%. (Serna, 2007). El *Lactobacillus casei* al igual que el *Lactobacillus lactis*, pueden tener una producción de 46 g/L, lo que equivale a una efectividad del 90%. El *Lactobacillus delbrueckii* puede producir 1.68 g/L, lo que corresponde a una efectividad conversión de 63%. Mientras que los hongos, como el *Rhizopus oryzae*, pueden producir entre 24 a 58 g/L, lo que corresponde a una efectividad del 95% pero en condiciones aerobias estrictamente controladas y suplementando el medio con glucosa. (Serna, 2005)

D. MATERIAS PRIMAS

Los medios de cultivo son una combinación de nutrientes, que en las concentraciones adecuadas y en las condiciones físicas óptimas, permiten el crecimiento de los microorganismos deseados para el proceso industrial de la producción de compuestos deseados, como el ácido láctico. Sin embargo, para que las bacterias crezcan adecuadamente en un medio de cultivo se debe reunir una serie de condiciones, como la temperatura, el grado de humedad y la presión adecuada de oxígeno, así como un grado correcto de acidez o alcalinidad. Por lo tanto, un medio de cultivo debe contener los nutrientes, los factores de crecimiento necesarios y estar exento de todo microorganismo contaminante. (García, C. 2010)

La viabilidad en la producción biotecnológica de ácido láctico está sujeta a que se reúnan las condiciones adecuadas, que incluyen las siguientes: materias primas de bajo costo, bajos niveles de contaminantes, tasas altas de producción, alto rendimiento, pocos subproductos formados, capacidad para fermentación con poco o ningún pre-tratamiento y disponibilidad permanente. Como fuente de materias primas económicas se han utilizado materiales celulósicos, amiláceos, lactosueros y melaza. (García, C. 2010)

El costo de la materia prima en el proceso de producción de ácido láctico a partir de lactosuero y extracto de levadura con *Lactobacillus bulgaricus*, representa el 68% de los costos totales; en base a estudios realizados demostraron también que el mayor costo de producción lo representa la materia prima, asimismo se indica que solamente el extracto de levadura representa más del 30% de los costos. Por lo anterior, se sigue investigando activamente en la búsqueda de sustratos de fermentación láctica de bajo costo, reducción de nivel de contaminantes, alta velocidad de fermentación, alto rendimiento en ácido láctico, poca formación de subproductos y disponibilidad durante todo el año. (Serna, L. 2007)

Con base en lo mencionado, como opción para producción económica de ácido láctico se cuenta con la producción del mismo utilizando residuos de cosecha y jugos de caña de azúcar. Esto se realiza utilizando los residuos de cosecha en verde (inmediatamente después del corte) ya que tienen un contenido de agua del alrededor de 75% y un contenido nutricional representado en azúcares, nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, hierro, manganeso, cobre y zinc, nutrientes que son ideales para el crecimiento microbiano. (Serna, L. 2007)

Para la producción de ácido láctico también han sido utilizados desechos orgánicos derivados del procesamiento de alimentos como los residuos del procesamiento de zanahoria, bagazo y lodos de caña, almidón y desechos de alimentos, mazorcas de maíz, desechos de manzana y piña, mucílago de café, melaza derivada de la producción de xilosa, fuentes de nitrógeno orgánico. (Serna, L. 2007)

El lactosuero es uno de los principales subproducto de la industria láctea, contiene aproximadamente 4.85% m/v de lactosa, 0.8% m/v de proteína, 0.5% de grasa, 0.6% de minerales y vitaminas, y 0.05% de ácido láctico. Los dos tipos comunes de suero son el dulce y el ácido exitosamente usados en la producción de ácido, suplementado con extracto de levadura y con glucosa. (Urribarrí, L. 2004)

E. POLÍMEROS

Los polímeros están formados por moléculas de cadena larga (a veces conocidas como macromoléculas) que se forman por polimerización, esto es, por el enlace y enlace cruzado de diferentes monómeros. Un monómero es el bloque constructivo básico de un polímero. Un monómero indica la unidad repetitiva más pequeña. El término polímero significa “muchos monómeros” comúnmente repetidos cientos o miles de veces en una estructura en cadena.

La palabra “plástico” se emplea de manera común como sinónimo de “polímero”, ya que los plásticos son uno de los numerosos materiales poliméricos y tienen moléculas muy grandes. Los polímeros tienen las siguientes características: resistencia a la corrosión y a los productos químicos, baja conductividad eléctrica y térmica, baja densidad, amplia selección de colores, facilidad de manufactura y diseños complejos, costo relativamente bajo, entre otros. Por ello, los polímeros han venido reemplazando otros materiales que no poseen estas características. (Kalpakjian, Schmid, & López, 2002)

F. POLIMERIZACIÓN

Una reacción de polimerización se da cuando los monómeros se enlazan en polímeros, en unidades repetitivas, para formar moléculas más largas y más grandes. Los procesos de polimerización son los siguientes (Besednjak, Dietrich, & Upc, 2009):

1. Sistema adición-condensación (Carothers):

a. Polimerización por adición: Si la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero; este tipo de polimerización no genera subproductos.

b. Polimerización por condensación: Si parte de la molécula de monómero se pierde cuando el monómero pasa a formar parte del polímero; este tipo de polimerización genera subproductos.

2. Sistema crecimiento de cadena-crecimiento en etapas:

a. Polimerización por crecimiento de cadenas: Los monómeros pasan a formar parte del polímero de a uno por vez.

b. Polimerización por crecimiento en etapas: En esta reacción, las cadenas en crecimiento pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas. Esto es aplicable a cadenas de todos los tamaños. Existen dos tipos de polimerización por etapas: policondensación y poliadiciones.

G. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

Una clasificación de los polímeros se puede establecer según el origen del polímero, de la siguiente manera:

1. Polímeros naturales: Se puede mencionar la lana, la seda, la celulosa, el caucho natural, etc.
2. Polímeros sintéticos: Se pueden mencionar los plásticos, caucho sintético, pinturas y recubrimientos, adhesivos, pegamentos, resinas, entre otros.

Sin embargo, la clasificación más aceptada se basa en el comportamiento térmico del polímero, es decir, en la termodependencia de sus propiedades:

-Termoplásticos: son polímeros que al calentarse a determinadas temperaturas se convierten en fluidos, permitiendo su moldeabilidad que se preserva al enfriarse. Ejemplos: polietilenos, polipropilenos, poliamidas, poliuretanos, etc.

-Elastómeros: son polímeros que poseen cadenas con mucha libertad de movimiento molecular. Presentan dobles enlaces a lo largo de la cadena, pero reticulados en menor extensión. Por ello, presentan un estado gomelástico a temperatura ambiente. Ejemplos: caucho, polibutadieno, etc.

-Termoestables: son polímeros que no pueden fluir por efecto de la temperatura para ser remodelados. Tienden a ser resinas de mucha rigidez y al someterlos a temperatura elevada se promueve la descomposición química del mismo. A temperatura ambiente son duros y frágiles. Ejemplos: resinas poliéster, resinas viniléster, las epoxi, las fenólicas, etc. (Besednjak *et al.*, 2009)

H. POLÍMEROS BIODEGRADABLES

La American Society of Testing Materials (ASTM) define un polímero biodegradable como el polímero capaz de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa debido a la acción enzimática de microorganismos, de manera controlada en un periodo específico de tiempo.

La industria química busca producir polímeros biodegradables para sustituir a los polímeros tradicionales y que presenten las mismas propiedades. Determinadas bacterias producen polímeros que suelen ser de la familia de los poliésteres. Por ejemplo, los poliésteres alifáticos, que cumplen las funciones de almacenaje de energía en los microorganismos. Algunos tipos de los poliésteres alifáticos son el polihidroxibutirato (PHB) y el polihidroxivalerato (PHV). Otro polímero biodegradable es el ácido poliláctico (PLA) que se obtiene por condensación del ácido láctico. Este puede reemplazar al PET y se utiliza para fabricar vasos para bebidas y bandejas para embalaje de alimentos. (Cabildo, 2008)

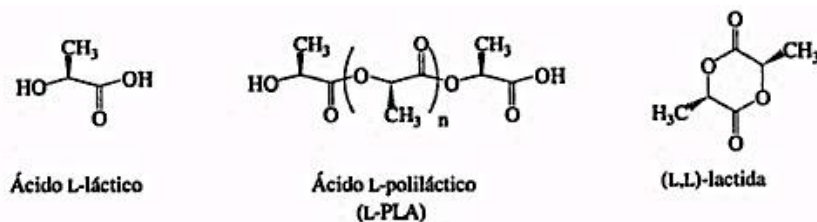
I. ÁCIDO POLILÁCTICO

El ácido poliláctico (PLA) es el primer polímero sintético biodegradable obtenido a partir de recursos naturales renovables, con la ventaja de presentar características similares al PET, ampliamente utilizado en envases de gaseosas y fibras textiles.

El PLA es un poliéster, es decir, se encuentra formado por unidades de ácido láctico unidas por enlaces éster (entre el grupo carboxilo de una molécula con el grupo hidroxilo de la vecina). Este es el mismo ácido láctico que se usa como conservante en productos alimenticios y que se encuentra en los músculos del cuerpo humano.

La producción del PLA comienza con la fermentación bacteriana de la dextrosa del maíz para obtener principalmente ácido L-láctico, con cantidades variables de ácido D-láctico. El ácido láctico se somete a una secuencia de polimerización y despolimerización, en presencia de un catalizador, para dar una mezcla de estereoisómeros de lactida. El contenido de ácido D- y L-láctico incide en las propiedades del polímero resultante. (Nudelman, 2004)

Figura 1. Compuestos del proceso de polimerización de poli (ácido láctico)



J. CINÉTICA DE UNA REACCIÓN

La cinética química es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas. En cinética química, interesan las etapas intermedias del proceso, los detalles de los cambios en átomos y moléculas que tienen lugar en el curso de las reacciones. La velocidad de reacción se define como el cambio en la concentración de uno de los reactivos o productos dividido por el intervalo de tiempo en el cual tiene lugar el cambio.

1. Orden de una reacción: Es la potencia a la cual la concentración de las especies se eleva en la ley de velocidad; el orden global es la suma de los órdenes individuales.

2. Ley de velocidad: Es una expresión para la velocidad instantánea de reacción en lo que se refiere a la concentración de una especie y en cualquier instante. Cada reacción tiene su propia ley de velocidad y constante de velocidad “*k*”, características. La constante de velocidad es independiente de las concentraciones de los reactivos pero depende de la temperatura. La ley de velocidad es una característica de la reacción que se determina experimentalmente y en general, no puede deducirse de la estequiometría de la ecuación química para la reacción. (Atkins & Jones, 2006)

Cuadro 2. Leyes de velocidad y constantes de velocidad

Reacción	Ley de velocidad*	Temperatura (K) [†]	Constantes de velocidad
Fase gaseosa			
$H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$	$k[H_2][I_2]$	500	$4,3 \times 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
		600	$4,4 \times 10^{-4}$
		700	$6,3 \times 10^{-2}$
		800	2,6
$2 HI \rightarrow H_2 + I_2$	$k[HI]^2$	500	$6,4 \times 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
		600	$9,7 \times 10^{-6}$
		700	$1,8 \times 10^{-3}$
		800	$9,7 \times 10^{-2}$
$2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$	$k[N_2O_5]$	298	$3,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
		318	$5,1 \times 10^{-4}$
		328	$1,7 \times 10^{-3}$
		338	$5,2 \times 10^{-3}$
$2 N_2O \rightarrow 2 N_2 + O_2$	$k[N_2O]$	1000	$0,76 \text{ s}^{-1}$
		1050	3,4
$2 NO_2 \rightarrow 2 NO + O_2$	$k[NO_2]^2$	573	$0,54 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$C_3H_6 \rightarrow 2 CH_3$	$k[C_3H_6]$	973	$5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
ciclopropano \rightarrow propeno	$k[\text{ciclopropano}]$	773	$6,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Solución acuosa			
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$	$k[H^+][OH^-]$	298	$1,5 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$	$k[CH_3Br][OH^-]$	298	$2,8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2 C_6H_{12}O_6$	$k[C_{12}H_{22}O_{11}][H^+]$	298	$1,8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

*Para la velocidad instantánea única.

†Tres cifras significativas.

(Atkins & Jones, 2006)

K. REACCIONES DE ACELERACIÓN (CATÁLISIS)

La velocidad de numerosas reacciones aumenta enormemente en presencia de sustancias que no son reactantes ni productos de la reacción en su acepción habitual. Estas sustancias se denominan catalizadores y se conoce por catálisis al proceso por el que la velocidad de reacción aumenta.

Un catalizador es una sustancia que introducida en pequeñas cantidades origina un gran cambio en la composición de un sistema reaccionante. En sí, un catalizador se define como una sustancia que aumenta la velocidad a la que una reacción química se acerca al equilibrio sin intervenir permanentemente en la reacción. La definición de catálisis excluye la aceleración de reacciones mediante procesos de transferencia energética.

Existen distintos tipo de catálisis:

- **Molecular:** donde el catalizador está constituido por especies moleculares idénticas, también incluye la catálisis por enzimas.

- **En superficie:** la catálisis tiene lugar en los átomos superficiales de un sólido.

- **Autocatálisis:** donde un producto de la reacción actúa como catalizador y se observa experimentalmente que la velocidad de reacción pasa por un máximo a medida que el reactante se consume. Incluye las reacciones bioquímicas.

También existe otra clasificación de catálisis:

- **Catálisis homogénea:** el catalizador está en la misma fase que, al menos, uno de los reactantes. Estas suelen ser selectivas y con rendimientos elevados en el producto deseado. (Izquierdo & Torres, 2004)

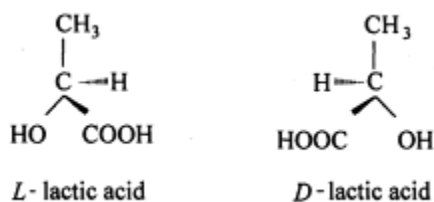
- **Catálisis heterogénea:** el catalizador que actúa se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos. La situación más común es que el catalizador corresponde a un material sólido y los reactantes a fluidos que entran en contacto con la superficie externa del catalizador. (Suárez, s. f.)

- **Catálisis enzimática:** en este tipo, las enzimas catalizan reacciones en las que se transforman una o varias moléculas de sustrato en uno o varios productos. (Teijón, 2006)

L. ÁCIDO LÁCTICO

El ácido láctico es el ácido carboxílico que más se produce en la naturaleza. Es un ácido orgánico de tres carbonos: un átomo de carbono terminal es parte de un ácido o un grupo carboxilo, el otro es parte de un metil o grupo hidrocarbóno y uno central con un grupo alcohol unido a él. El ácido láctico existe en dos isómeros ópticamente activos. Uno es conocido como L-ácido láctico y el otro como D-ácido láctico (Ren, 2010).

Figura 2. Isómeros del ácido láctico



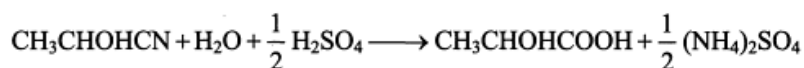
El ácido láctico puede ser manufacturado por dos métodos: síntesis química o fermentación.

1. **Síntesis química:** este proceso es basado en lactonitrilo. Primero se añade cianuro de hidrógeno a acetaldehído en presencia de una base para producir lactonitrilo. Este es recuperado y purificado por destilación. Luego es hidrolizado a ácido láctico con HCl concentrado o ácido sulfúrico concentrado para producir sal de amonio y ácido láctico. El ácido láctico es esterificado con metanol para producir metil lactato para ser hidrolizado por agua con un catalizador ácido para producir ácido láctico y reciclar el metanol (Ren, 2010).

a. Adición de cianuro de hidrógeno



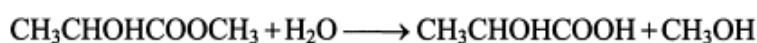
b. Hidrólisis por ácido sulfúrico



c. Esterificación

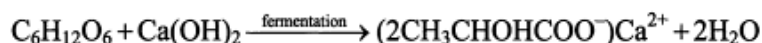


d. Hidrólisis por agua

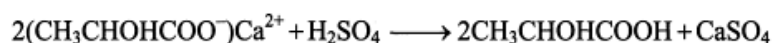


2. Fermentación: es un proceso biológico en el cual azúcares como glucosa, fructosa y sacarosa son convertidos en energía celular y ácido fermentado. Es la respiración anaeróbica que ocurre en algunas bacterias y células animales en la ausencia de oxígeno. En la fermentación homoláctica, una molécula de glucosa se convierte en dos moléculas de ácido láctico. El proceso se observa a continuación (Ren, 2010):

a. Fermentación y neutralización



b. Hidrólisis por ácido sulfúrico



c. Esterificación



d. Hidrólisis por agua



M. MECANISMOS DE REACCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO

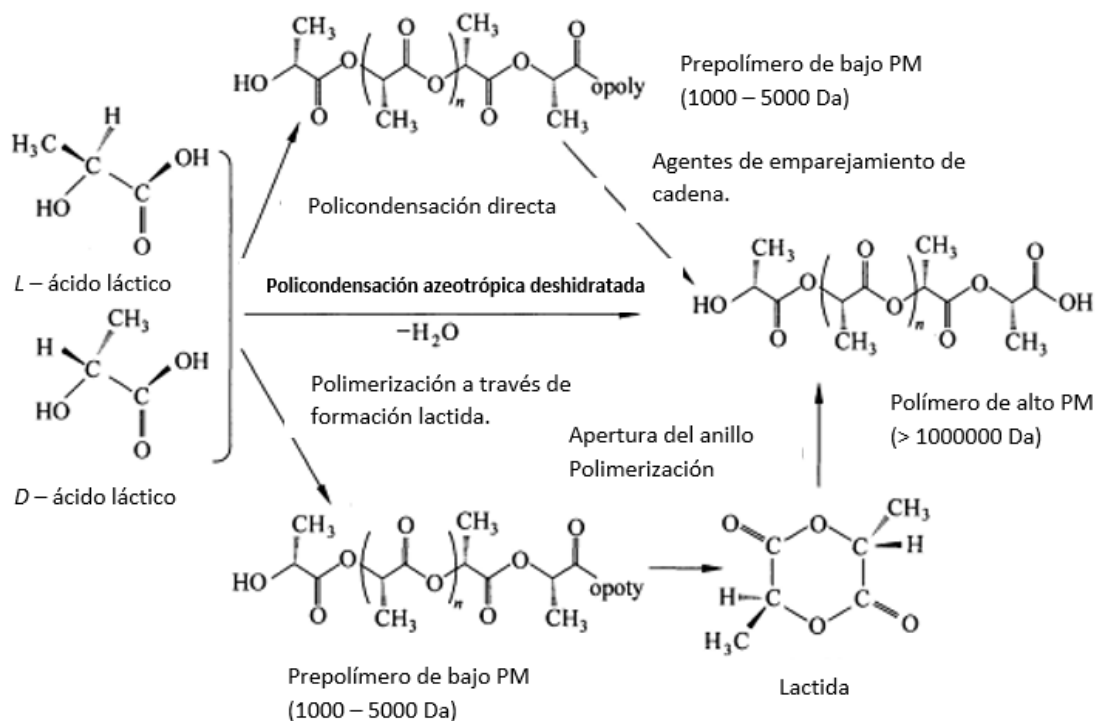
Existen tres distintos mecanismos de reacción por los cuales el ácido láctico puede convertirse en PLA: policondensación directa del ácido láctico, policondensación deshidratante azeotrópica y polimerización por apertura del anillo de lactida. La policondensación directa de ácido láctico se da por destilación de agua de

condensación con o sin catalizador, mientras se aumenta el vacío y la temperatura. El polímero obtenido es de bajo peso molecular porque es difícil remover totalmente el agua de la mezcla viscosa (Ren, 2010).

La policondensación deshidratante azeotrópica aumenta el peso molecular del polímero producido por policondensación del ácido láctico. Este método produce PLA con mayor peso molecular después de un largo tiempo de reacción (48 h), usando solventes con alto punto de ebullición para eliminar el agua con la técnica de destilación azeotrópica a 135°C (Ren, 2010).

La polimerización por apertura del anillo de lactida es el método más utilizado comercialmente. La lactida es un dímero cíclico formado por la condensación del ácido láctico. Este método puede ser iniciado por complejos metálicos, compuestos orgánicos o enzimas, con o sin alcohol, para lograr PLA con alto peso molecular con una alta conversión y pureza (Ren, 2010). Los distintos mecanismos de reacción se pueden observar en la siguiente figura:

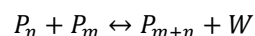
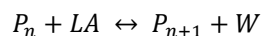
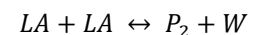
Figura 3. Mecanismos de reacción para la polimerización de PLA



(Ren, 2010)

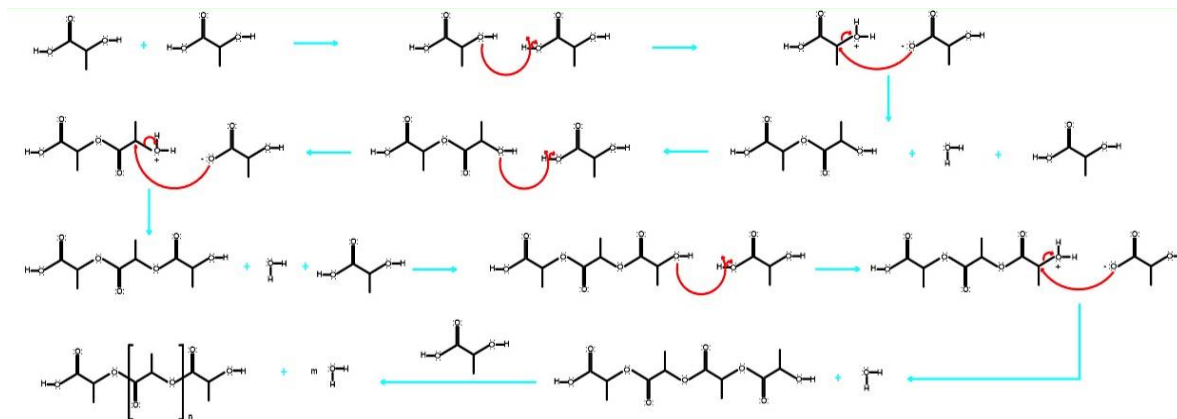
N. OLIGOMERIZACIÓN DEL ÁCIDO LÁCTICO

Los oligómeros del ácido láctico son producidos por medio de esterificación. Estos normalmente tienen un bajo peso molecular y agua. Como producto de la reacción, se da el agua debido a que los enlaces del éster son rotos por hidrólisis. Las reacciones básicas son:



Donde LA es el ácido láctico, P el oligómero con m o n unidades de ácido láctico, y W el agua. En este caso, la reacción de oligomerización puede darse por policondensación. El mecanismo de esta reacción es:

Figura 4. Mecanismo de reacción de la policondensación



(Seavy, 2008)

O. REACTOR QUÍMICO

Un reactor químico es un aparato que proporciona un espacio, aislado de los alrededores, donde la reacción química puede tener lugar en las condiciones deseadas de temperatura, presión y concentración. Las reacciones químicas como se realizan en condiciones industriales son casi siempre complejas. En un sistema de reactor existirá la reacción principal, o deseada, junto con una o más reacciones secundarias. Las reacciones secundarias producen subproductos indeseables y reducen así el rendimiento de la reacción (Happel & Jordan, 1981).

La corriente producto del reactor debe tratarse de modo que se separe y se verifique la materia prima que no ha reaccionado y el producto deseado. La materia prima no reaccionada puede recircularse al reactor, el producto deseado se procesa posteriormente, y el subproducto no deseado se recupera y se dispone del mismo de alguna manera (Happel & Jordan, 1981).

P. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

Una característica distintiva de los polímeros es su tamaño molecular. El tamaño molecular de los polímeros se expresa en términos de su masa molar relativa (RMM) (o masa molecular). Las masas molares relativas de los polímeros están relacionadas con el grado de polimerización X y la masa molecular relativa

de la unidad repetida Mr. X es el número de unidades repetidas en la cadena del polímero. Se puede decir entonces que $M = X \cdot Mr$ (Campbell, Pethrick, & White, 2000).

1. **Masas Moleculares Promedio:** se definen varios promedios para masas moleculares, el más común es el promedio de número Mn. El promedio se realiza basándose en el número de moléculas (n_i) de un tamaño en particular (M_i) que proporciona el número promedio de masa molar $\bar{M}n$. A continuación se presentan varios de estos promedios y su definición (Campbell *et al.*, 2000).

Cuadro 3. Pesos moleculares promedio

Promedio	Peso Estadístico	Definición
Número, Mn	Ni	$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$
Peso, Mw	Wi	$M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$
z-promediada, Mz	Zi	$M_z = \frac{\sum_i z_i M_i}{\sum_i z_i}$
Viscosidad-promedio Mo	Wi	$M_\eta = \left(\frac{\sum_i w_i M_i^a}{\sum_i w_i} \right)^{\frac{1}{a}}$

(Campbell *et al.*, 2000)

2. **Métodos Primarios:** los métodos primarios que sirven para determinar la masa molecular incluyen mediciones de las propiedades coligativas para determinar $\bar{M}n$ y técnicas de dispersión de luz para determinar $\bar{M}w$ (Campbell *et al.*, 2000).

a. Número promedio de masas moleculares: según la definición de \bar{M}_n se toma en cuenta que es posible contar el número de moléculas en un polímero de masa conocida. Se presentan algunos métodos para determinar masas moleculares:

1) Análisis de grupos terminales: en la polimerización de poliésteres por condensación por etapas se presume que en promedio cada cadena de un polímero hay un grupo $-\text{COOH}$ y un grupo $-\text{OH}$. Las técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear o infrarroja permiten determinar la concentración de los grupos terminales en medio de las cadenas de los poliésteres (Campbell *et al.*, 2000).

2) Propiedades coligativas: para soluciones ideales la energía libre de la disolución se puede expresar como:

$$\Delta\bar{G}_1 = -\frac{RTV_1}{M_2} c$$

Donde M_2 es la masa molecular del soluto y “c” es su concentración. La medición de las propiedades coligativas permite determinar la masa molecular del soluto. Se requieren modificaciones ya que los polímeros no se comportan como soluciones ideales. Por ejemplo se puede expresar la presión osmótica en forma de una ecuación virial.

$$\text{Propiedad} = A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots$$

Donde el término de la mayor potencia expresa la separación de la idealidad y se puede usar para proporcionar información adicional a las interacciones polímero-solvente (Campbell *et al.*, 2000).

Q. ECUACIÓN DE CAROTHERS

En policondensación el peso molecular promedio aumenta con la extensión de la reacción, siendo necesaria una muy alta conversión de grupos funcionales para conseguir especies de alto peso molecular. Se entiende “p” como la extensión de la reacción de polimerización, “t” el tiempo determinado, “ N_0 ” el número total de grupos funcionales presentes inicialmente en el medio de reacción y “N” el número de grupos funcionales presentes después de un tiempo t. De esta manera, $N_0 - N$ es el número de grupos funcionales que han reaccionado a tiempo t, teniendo:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (\text{Ecuación 1})$$

La probabilidad a un tiempo t de que cualquier grupo funcional presente inicialmente haya reaccionado, o extensión de la reacción, puede relacionarse con el grado de polimerización, DP , de manera sencilla. Teniendo en cuenta que el grado de polimerización promedio se define como el cociente entre N_0 y N :

$$\overline{DP} = \frac{N_0}{N} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Introduciendo esta ecuación en la anterior se tiene una expresión que relaciona la extensión de la reacción con el grado de polimerización promedio:

$$\overline{DP} = \frac{1}{1-p} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Conocida esta última expresión como la Ecuación de Carothers (Carretero, 2011).

R. ANÁLISIS RMN

El RMN o Espectroscopía de resonancia nuclear magnética es una técnica usada para determinar la estructura única de un compuesto. Esta técnica identifica el marco de carbonos e hidrógenos de un compuesto orgánico. El núcleo atómico es una partícula giratoria cargada que genera un campo magnético. Sin un campo magnético externo aplicado, los espines nucleares son aleatorios y giran en direcciones aleatorias. Sin embargo, cuando un campo magnético externo es aplicado, los núcleos se alinean en dirección o en contra del campo del campo magnético. Un estado de espín \uparrow lo constituyen protones que se alinean con el campo magnético externo, teniendo un estado de energía menor. En un estado de espín \downarrow los protones se alinean en contra del campo magnético externo, con un estado de energía mayor; esto se puede observar en la Figura 4 (Keeler, 2011).

Como se observa en la Figura 5, ΔE es la diferencia de energía entre el estado de espín \uparrow y el estado de espín \downarrow , lo cual depende del campo magnético aplicado. Mientras mayor es la fuerza del campo magnético aplicado, será más grande la diferencia de energía entre los dos estados de espín. Cuando se coloca sobre la muestra una radiación que tiene la misma energía que ΔE , los espines cambian de dirección. Luego, los núcleos se someten a relajación, que es cuando los núcleos vuelven a su estado original. En este proceso, emiten señales electromagnéticas cuyas frecuencias dependen del ΔE . El espectrómetro de RMN lee estas señales y las grafica como frecuencia de la señal versus intensidad. La resonancia se da cuando los espines cambian de dirección según la radiación aplicada en ellos. Se observa una señal de RMN cuando la radiación suministrada coincide con el ΔE (Keeler, 2011).

Figura 5. Estado de espín

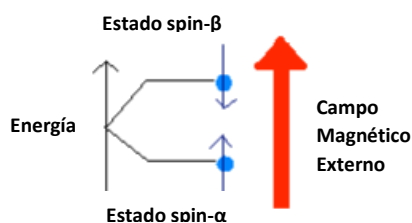
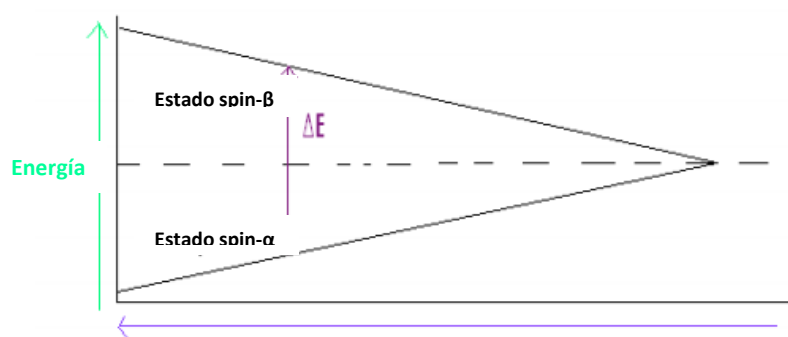


Figura 6. Diferencia de energía entre espines



(Keeler, 2011)

1. Información estructural que brinda el espectro de RMN:

a. Número de señales: cada grupo de protones químicamente equivalentes dan una señal. Los protones químicamente equivalentes son protones que están en el mismo ambiente y que deben ser idénticos en todos los aspectos. Así, se puede determinar cuántos sets de protones equivalentes hay en una molécula viendo el número de señales en el espectro de RMN (Keeler, 2011).

b. Posición de las señales: las posiciones de las señales en el espectro de RMN se miden dependiendo qué tan lejos se encuentran de la señal del compuesto de referencia. Esta información dice qué tipo de protón o protones son los responsables de la señal. La posición de las señales depende del desplazamiento químico, que es una medida de qué tan lejos está la señal del protón de la señal del compuesto de referencia. El desplazamiento químico está medido en una escala δ utilizando ppm (partes por millón), en una escala de 0-15 ppm (Keeler, 2011).

c. Integración o intensidad de las señales de RMN: la integración es la medida del área que indica el número relativo de protones que dan lugar a cada señal. La ley de Beer dice que la cantidad de energía absorbida o transmitida es proporcional a un cierto número de moles presentes. El área bajo cada señal es proporcional a la cantidad de energía y al número relativo de protones equivalentes que dan lugar a cada señal (Keeler, 2011).

S. MÉTODO INTEGRAL PARA DETERMINAR VELOCIDAD DE REACCIÓN

Existen dos métodos para analizar datos cinéticos: el integral y el diferencial. En el método integral se supone una forma de ecuación cinética y, después de la apropiada integración y manipulación matemática, se predice que la representación de una función determinada de la concentración contra el tiempo debe dar una línea recta. Los datos se grafican, y si se obtiene una línea razonablemente recta, se dice que la ecuación cinética supuesta es satisfactoria (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2013).

En el método integral de análisis siempre se ensaya una ecuación cinética particular integrando y comparando la curva de los datos calculados de C versus t con respecto a los datos experimentales de C versus t. Si el ajuste no es satisfactorio, se sugiere y ensaya otra ecuación cinética (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2013).

1. Reacciones monomoleculares irreversibles de primer orden

Se considera la reacción $A \rightarrow \text{productos}$, de la cual se supone una ecuación cinética del tipo

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (\text{Ecuación 4})$$

Separando variables e integrando se obtiene la expresión que se debe linealizar:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (\text{Ecuación 5})$$

(Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2013)

2. Ecuaciones cinéticas empíricas de orden n

Cuando no se conoce el mecanismo de reacción, frecuentemente se intenta ajustar los datos con una ecuación cinética de orden n de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (\text{Ecuación 6})$$

Que después de separar variables e integrar resulta en:

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1)kt \quad (\text{Ecuación 7})$$

(Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2013)

T. REACTORES

Para el diseño de reactor se debe definir principalmente:

- Tamaño de reactor
- Tipo de reactor
- Método de operación

Para encontrar estos, primero se encuentra un balance de materia. Este se puede expresar para cualquier reactivo o producto. Según el tipo de reactor que se esté utilizando, el balance tiene entradas, salidas o ninguna de los dos. Esto se define como el método de operación. Estos pueden ser:

- Lotes o “batch”: el reactor que se utiliza normalmente se conoce como STR o reactor intermitente. Este tiene una entrada y una salida únicamente, al empezar y al terminar el proceso, respectivamente. Es decir, una vez que se empieza a operar el reactor, no entran reactivos ni salen reactivos o productos.

- Lote alimentado o “Fed-batch”: se opera como uno por lotes, pero con una entrada de reactivos. Esto puede hacer que se tenga una concentración constante de reactivos, pero se saca el contenido, hasta que se termina de operar el reactor. Para este se puede utilizar un reactor conocido como CSTR (Reactor de tanque agitado continuo).

- Continuo: Este tiene una entrada y una salida constante, mientras se está operando el reactor. Con esto se puede tener una concentración de reactivos y una producción constante. Esto permite tener un mejor control sobre la cinética de la reacción. Para este método de operación, se pueden utilizar los reactores CSTR y PFR.

- Semi-continuo: Este reactor puede tener una entrada y una salida, pero no simultáneas, ya que sería un reactor continuo. Este tiene más versatilidad con respecto a su operación, permitiendo que la concentración de reactivos sea constante o no, según lo que se desee obtener. Para este método también se puede utilizar el CSTR.

(Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2013)

Para conocer el tamaño del reactor y la concentración de reactivos que se deben tener, se encuentra la cinética de reacción, la cual modela cómo se comporta un reactivo o producto con el paso del tiempo. Con esta definida, se encuentra el tiempo en el que se desea llevar a cabo cierto volumen, para encontrar el volumen de diseño del reactor (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2013).

Además, es importante considerar en el diseño de reactores, los servicios auxiliares para mantener las condiciones de operación constantes si es necesario, como temperatura, presión, presión de vacío, entre otras. Para esto, se debe tomar en cuenta si la reacción que se está trabajando es endotérmica o exotérmica.

Se puede decir que el diseño es el más adecuado cuando se puede:

- Predecir la respuesta del sistema a los cambios en las condiciones de operación, como las velocidades, conversiones de equilibrio dependientes de temperatura y presión, entre otras.
- Comparar rendimientos con otros diseños.
- Estimar la economía de cada una de las alternativas de diseño.

(Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2013)

U. DIMENSIONAMIENTO DE UN REACTOR

Primero, se debe definir el espacio-tiempo de un reactor, que es el tiempo que va a estar la mezcla reactiva dentro del reactor. El espacio-tiempo se calcula de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{V}{v_o} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde V es el volumen del reactor y v_o es el caudal de alimentación volumétrica (Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, 2013).

Para un CSTR el espacio-tiempo se calcula como:

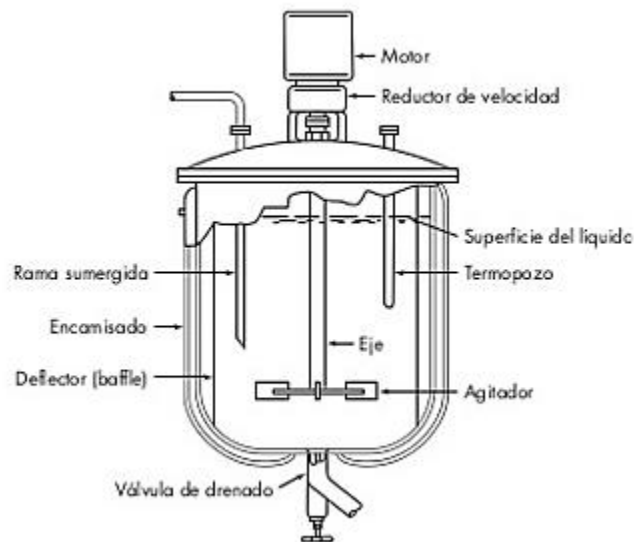
$$\tau = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde C_{A0} es la concentración inicial del reactivo, X_A es la conversión del reactivo a la salida del reactor y $-r_A$ es la velocidad de reacción. Sin embargo, para calcular reactores CSTR en serie se utilizan la siguiente ecuación para calcular el espacio tiempo de cada reactor:

$$\tau_2 = \frac{C_{A0}(X_2 - X_1)}{-r_{A2}} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Para un sistema de agitación, las proporciones del tanque varían bastante, dependiendo de la naturaleza del problema de agitación. Sin embargo, en muchas situaciones se utiliza un diseño estandarizado como el que se muestra a continuación:

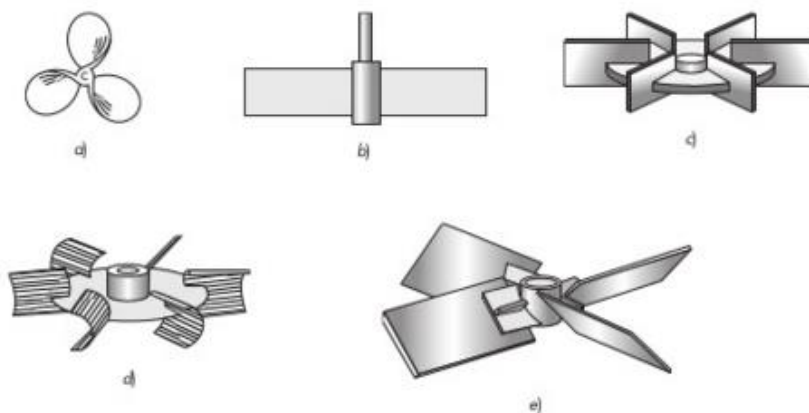
Figura 7. Tanque típico del proceso con agitación



(McCabe, Smith, & Harriot, 2007)

Los tres principales tipos de impulsores para líquidos de baja a moderada viscosidad son las hélices, turbinas e impulsores de alta eficiencia. En la Figura 7 se representan cuatro tipos de agitadores de turbina. La turbina de disco, con palas múltiples rectas en un disco horizontal, como el agitador de pala recta, crea zonas de alta velocidad de corta. La turbina de disco de pala cóncava se utiliza con frecuencia para dispersión de gases y la turbina de pala inclinada se emplea cuando la circulación global es importante (McCabe, Smith, & Harriot, 2007).

Figura 8. Agitadores para líquidos de viscosidad moderada



(McCabe, Smith, & Harriot, 2007)

Donde a) es un agitador marino de tres palas, b) es una turbina simple de pala recta, c) es una turbina de disco, d) es un agitador de pala cóncava CD-6 y e) es una turbina de pala inclinada.

Para diseñar un sistema de agitación se utiliza como punto de partida un agitador de turbina. Las proporciones son:

$$\frac{Da}{Dt} = \frac{1}{3} \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$\frac{H}{Dt} = 1 \quad (\text{Ecuación 12})$$

$$\frac{j}{Dt} = \frac{1}{12} \quad (\text{Ecuación 13})$$

$$\frac{E}{Dt} = \frac{1}{3} \quad (\text{Ecuación 14})$$

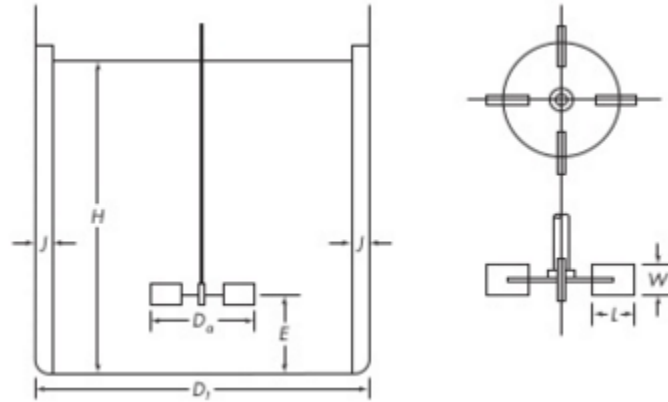
$$\frac{W}{Da} = \frac{1}{5} \quad (\text{Ecuación 15})$$

$$\frac{L}{Da} = \frac{1}{4} \quad (\text{Ecuación 16})$$

(McCabe, Smith, & Harriot, 2007)

Donde cada variable se ve representada en la siguiente figura:

Figura 9. Mediciones para un sistema de agitación en un tanque



(McCabe, Smith, & Harriot, 2007)

Una consideración importante en el diseño de los tanques agitados es la potencia que se requiere para mover el impulsor. Para ello se calcula el número de Reynolds como:

$$Re = \frac{nD_a^2\rho}{\mu} \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde n es la velocidad del agitador en rad/s, D_a es el diámetro del impulsor y ρ y μ son la densidad y la viscosidad de la mezcla, respectivamente. La potencia se calcula como:

$$P = N_p n^3 D_a^5 \rho \quad (\text{Ecuación 18})$$

Donde N_p se calcula como K_l/Re para números de Reynolds bajos y se calcula como $N_p=K_t$ para números de Reynolds mayores a 10000. Los valores de K_l y K_t se encuentran en la siguiente tabla:

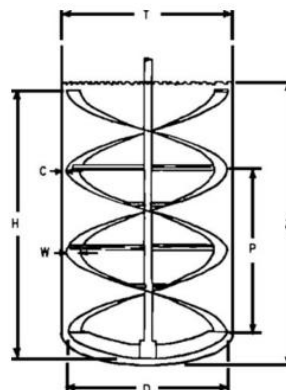
Cuadro 4. Valores de las constantes K_l y K_t para tanques cuya anchura es igual al 10% del diámetro

Tipo de impulsor	K_l	K_t
Impulsor hélice, tres palas		
Paso 1.0 ⁴³	41	0.32
Paso 1.5 ³⁷	48	0.87
Turbina		
Disco de seis palas ³⁷ ($S_3 = 0.25, S_4 = 0.2$)	65	5.75
Seis palas inclinadas ⁴² ($45^\circ, S_4 = 0.2$)	—	1.63
Cuatro palas inclinadas ³⁷ ($45^\circ, S_4 = 0.2$)	44.5	1.27
Paleta plana, dos palas ⁴³ ($S_4 = 0.2$)	36.5	1.70
Impulsor HE-3	43	0.28
Cinta helicoidal	52	—
Ancla ³⁷	300	0.35

(McCabe, Smith, & Harriot, 2007)

Los sistemas agitadores de turbina bien diseñados son recomendados para líquidos que presenten viscosidades de hasta 50 Pa·s. Sin embargo, para viscosidades superiores a 20 Pa·s, el agitador de cinta helicoidal es mucho más efectivo. El diámetro del agitador es muy cercano al diámetro del tanque, lo que garantiza el movimiento del líquido en todas las direcciones a la pared del tanque aun con materiales muy viscosos. Las cintas helicoidales se han utilizado con éxito con viscosidades de hasta 25000 Pa·s. El agitador del tipo cinta helicoidal se puede observar en la siguiente figura:

Figura 10. Agitador de tipo cinta helicoidal

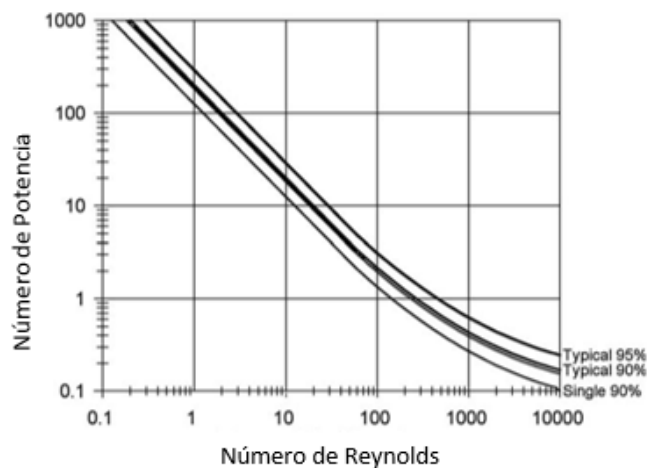


(Perry & Green, 2008)

Donde D es 95% del tamaño del diámetro del tanque, P es del tamaño de D , W es un décimo del tamaño de D y H es el tamaño de P y D para tanques altos.

La determinación del número de potencia para este tipo de agitadores se puede calcular también por método gráfico, como se muestra en la gráfica siguiente:

Cuadro 5. Curvas para determinar el número de potencia para un agitador de cinta helicoidal



(Perry & Green, 2008)

Donde la curva de superior se utiliza para tanques en los que el diámetro del impulsor es 95% del diámetro del tanque y es de doble hélice, la curva de en medio es para el 90% del diámetro del tanque y de doble hélice, y la inferior para agitadores de una sola hélice al 90% del diámetro del tanque (Perry & Green, 2008).

V. ANTECEDENTES

La producción industrial de productos lácteos lleva a grandes cantidades de suero como subproducto en la industria láctea lo cual representa un 85-95% del volumen total de la leche y retiene un 55% de los nutrientes de la misma. Entre los nutrientes más abundantes que se encuentran son la lactosa, proteínas solubles, algunos lípidos y grandes cantidades de sales minerales. La disponibilidad de carbohidratos en especial como reservorio natural de la lactosa y otros nutrientes esenciales para el crecimiento de microorganismos, lo que hace que el suero un sustrato potencial para la producción de diferentes bio-productos por medio de diferentes aplicaciones de biotecnología.

Del total de ácido láctico producido alrededor del mundo cada año, alrededor del 90% está elaborado a partir de la fermentación de bacterias ácido lácticas y el resto es producido por medio de síntesis por medio de la hidrólisis de lactonitrilo. La ventaja que tiene la fermentación microbiana es que se puede elegir la conformación que se desea debido a que cada bacteria produce un isómero diferente y específico, que resulta ser ópticamente puro. A diferencia que en la síntesis se encuentra una mezcla racémica de ácido láctico. (Litchfield, 1996; Lunt, 1998).

Según el Informe de Permisos de Importación Simplificados o de Bajo Riesgo del MAGA, las importaciones que se tuvieron de suero lácteo en polvo desproteínizado para los meses de abril y mayo fueron los siguientes datos:

- Para el mes de abril 2015: 25 t provenientes de Canadá, 23 t provenientes de Chile, 20 t suero dulce proveniente de Estados Unidos y suero desproteínizado con 19.85 t, siendo un total de 87.85 t.
- Para el mes de mayo fueron de 59.85 t, provenientes de Estados Unidos. (MAGA, 2015)

La producción e industria e industria de leche, la transformación artesanal de lácteos y los servicios, y algunas actividades que se encuentran ligadas a la cadena productiva tienen importancia económica, social y cultural en Guatemala. La cadena láctea tiene un excelente potencial debido a la contribución que tiene al producto interno bruto (PIB), la generación de empleo y la oferta de alimentos esenciales para una buena alimentación en la población. (Banco Interamericano de Desarrollo, 2005)

A nivel interno existe una gran dispersión de los actores presentes en la cadena láctea. En el sector productor según un censo en el Sector pecuario en el año 2003, existen alrededor de 32,820 fincas en el país que se dedican especialmente a la producción de queso. Según el MAGA los productores de quesos artesanales compraron un aproximado de 115,015 L de leche para producir 11,268 kg (11,268 kg (24,790 lb)) de queso lo cual es equivalente a 102 t de suero que se desechan. (Banco Interamericano de Desarrollo, 2005)

El poli ácido láctico ha sido investigado desde hace décadas. La condensación de ácido láctico empezó aproximadamente en 1845, cuando Pelouze condensó ácido láctico por medio de una destilación. Posteriormente, Wallace Carothers produjo un producto con bajo peso molecular, calentado el ácido láctico y sometiéndolo al vacío. (Gruber & O'Brien, 2005)

Muchas investigaciones se realizan en base a las condiciones a las que se realiza la reacción, como temperatura, presión de vacío, catalizador y concentración del mismo, entre otras. El mecanismo predominante es la policondensación directa. Según Jiménez Bonilla (Jiménez Bonilla, Sibaja Ballester, & Vega-Baudrit, 2012), esta reacción puede llevarse a cabo a 150°C, con una presión de vacío de 850 a 25 mbar, por 6 horas.

Para seleccionar el catalizador adecuado, Ren muestra un “screening” de catalizadores para la policondensación directa de L-ácido láctico (OLLA). Estos resultados se muestran a continuación:

Cuadro 6. Resultados de un tamizaje de catalizadores para policondensación directa del ácido láctico

Corrida	Catalizador	Catalizador/OLLA (wt%)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Presión (torr)	M_w^a	Rendimiento (%)
1	GeO ₂	0.8	180	20	10	28000	73
2	Sb ₂ O ₃	0.1	200	30	20	20000	25
3	ZnO	0.1	200	30	20	36000	35
4	Fe ₂ O ₃	0.1	200	8	1	20000	23
5	Al ₂ O ₃	8.5	200	30	20	27000	42
6	SiO ₂	0.8	180	20	10	11000	58
7	TiO ₂	0.8	180	20	10	11000	64
8	SnO	0.2	180	20	10	50000	36
9	SnCl ₂ ·2H ₂ O	0.4	180	20	10	41000	43
10	TSA	0.34	180	10	10	17000	70

(Ren, 2010)

Este estudio encontró que los catalizadores más efectivos para aumentar el peso molecular fueron los catalizadores que tienen estaño. Por ello, Jiménez utilizó octoato de estaño (II) como catalizador de la reacción de polimerización (Jiménez Bonilla, Sibaja Ballester, & Vega-Baudrit, 2012).

Ren también presentó un proceso donde la producción de PLA de alto peso molecular consta de dos pasos: pre-polimerización en estado fundido y una reacción de extensión de cadena. Esto significa que primero se oligomeriza el monómero a un peso molecular bajo, y luego se aumenta el peso por extensión de cadena (Ren, 2010).

En un estudio realizado por Kucharczyk *et.al.* (Kucharczyk, Poljansek, & Sedlarik, 2012), se analizó el efecto de varios catalizadores en la polimerización en estado sólido de poli (ácido láctico). Para ello, se analizó dicloruro de estaño, dióxido de estaño, octoato de estaño, ácido cítrico, ácido sulfúrico, ácido toluenosulfónico y ácido metanosulfónico en cuanto al polímero final de acuerdo al peso molecular, la estructura y las propiedades térmicas.

Para realizar la policondensación en estado sólido se analizaron los distintos catalizadores a concentraciones de 0, 0.5, 1 y 2% m/m. Los resultados obtenidos se pueden observar en la siguiente tabla:

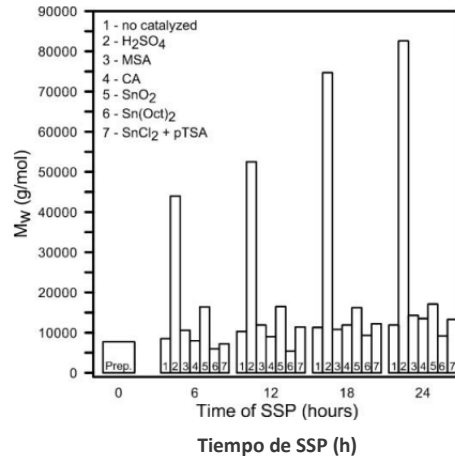
Cuadro 7. Propiedades moleculares de polímeros obtenidos

Pre-polímero		M_n [g/mol] ^a /PDI					η [dL/g]	M_{n2}^b [g/mol]	M_n^d [g/mol]	Apariencia	X_c^e [%]
		0 [h] 2,750/2.8	6 [h]	12 [h]	18 [h]	24 [h]					
Catalizador											
No catalizado	(%)										
0	0	2,750/2.8	2,700/2.4	4,300/2.37	5,400/2.1	5,400/2.2	0.19	14,600	4,700	Blanco	63.8
SnCl ₂ ·2H ₂ O + pTSA (1:1)	0.5	2,750/2.8	3,800/1.9	6700/1.7	5,800/2.1	5800/2.3	n.d.	n.d.	n.d.	Café	
1	1	2,750/2.8	7,400/2	17,500/1.5	13,700/1.8	19,600/1.5	0.29	25,900	740	Café	66.2
2	2	2,750/2.8	7,000/1.77	2,100/2.4	4,400/2.0	6,800/1.9	n.d.	n.d.	n.d.	Café	
SnO ₂	0.5	2,750/2.8	5,300/1.6	5,400/1.5	5,000/1.6	6,600/1.6	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	52.2
1	1	2,750/2.8	2,520/2.5	3,200/2.8	5,500/1.8	4,538/2.6	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	
2	2	2,750/2.8	6,700/1.5	2,100/1.9	4,800/1.7	4,600/2.2	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	
H ₂ SO ₄	0.5	2,750/2.8	22,000/2	29,200/1.8	39,300/1.9	45,300/1.9	0.59	65,100	1,200	Café	75.7
1	1	2,750/2.8	20,600/1.9	26,800/1.7	32,000/2.0	35,800/1.8	0.50	56,700	580	Negro	69.2
2	2	2,750/2.8	13,800/1.6	5,300/1.9	11,000/1.7	12,000/1.9	0.17	12,300	n.d.	Negro	
CA	0.5	2,750/2.8	4,000/2	4,500/2.0	5,700/2.1	8,300/1.6	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	51.2
1	1	2,750/2.8	1,800/3.2	2,900/2.9	4,600/2.2	5,200/2.0	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	
2	2	2,750/2.8	5,800/1.6	1,800/2.3	2,900/2.6	4,100/1.9	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	
MSA	0.5	2,750/2.8	7,900/1.3	6,100/1.9	5,700/1.9	8,800/1.6	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	
1	1	2,750/2.8	16,900/1.9	21,900/2.1	23,000/2.1	33,500/1.7	0.49	51,100	7,600	Blanco	71.2
2	2	2,750/2.8	7,800/1.74	5,300/1.8	10,600/1.6	12,200/1.8	0.29	25,900	n.d.	Blanco	
Sn(Oct) ₂ ^c	0.5	2,750/2.8	2,300/2.6	3,100/1.7	4,700/2.0	3,900/2.3	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	
1	1	2,750/2.8	4,700/1.6	3,700/2.1	9,100/2.2	16,600/1.7	n.d.	n.d.	n.d.	Blanco	
2	2	2,750/2.8	15,000/2.6	10,500/2.4	21,000/2.9	57,200/1.6	0.85	105,300	22,300	Blanco	71.9

(Kucharczyk, Poljansek, & Sedlarik, 2012)

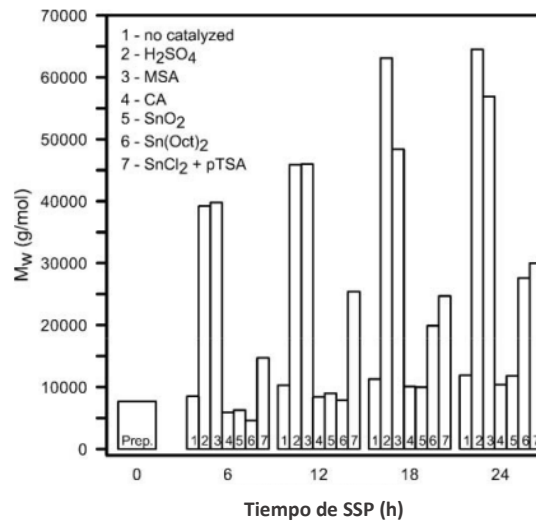
En estos resultados se observa que con ácido sulfúrico se obtienen polímeros de color oscuro, al igual que con el dicloruro de estaño con una concentración de 0.5% p/p. Además, para el análisis del peso molecular se graficaron los catalizadores en relación al peso molecular obtenido, dando como resultado las siguientes gráficas:

Figura 11. Cambio en Mw en SSP con 0.5% catalizador



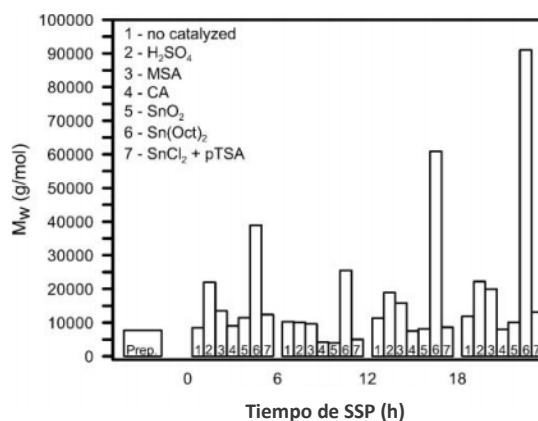
(Kucharczyk, Poljansek, & Sedlarik, 2012)

Figura 12. Cambio en Mw en SSP con 1% catalizador



(Kucharczyk, Poljansek, & Sedlarik, 2012)

Figura 13. Cambio en Mw en SSP con 2% catalizador



(Kucharczyk, Poljansek, & Sedlarik, 2012)

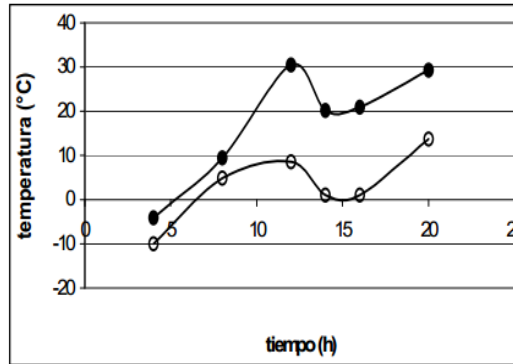
En este caso, en la Figura 11 se observa que se obtuvo un polímero con mayor peso molecular utilizando como catalizador ácido sulfúrico, al igual que como se observa en la Figura 12. En la Figura 13 se observa que el mejor resultado de peso molecular se obtuvo para el catalizador octoato de estaño, produciendo un polímero con un peso molecular suficientemente alto. Según Kucharczyk *et.al.*, con este catalizador se obtiene un resultado positivo por la baja temperatura, ya que previene la descomposición térmica. Además, mencionan que con la medición del peso molecular del PLA utilizando RMN el ácido sulfúrico no es un catalizador adecuado, ya que produce un polímero oscuro con aglomeraciones. Sin embargo, con el octoato de estaño se obtienen resultados de acuerdo a los obtenidos por GPC (Kucharczyk, Poljansek, & Sedlarik, 2012).

En ese estudio se concluyó que el catalizador que produjo un polímero con mayor peso molecular fue el octoato de estaño con una concentración de 2% p/p, obteniendo un peso molecular de 91,500 g/mol. Sin embargo, se menciona que la estabilidad térmica del polímero a esas condiciones no era la mejor (Kucharczyk, Poljansek, & Sedlarik, 2012).

En otro estudio realizado por Pinzón *et.al.* (Pinzón, Martínez, Espinosa, Narváez, & Pérez, 2006), se analizó el método de polimerización del ácido láctico por medio de policondensación directa para obtener polímeros de bajo peso molecular. Se estudió la influencia de la temperatura, el porcentaje de catalizador y el tiempo de reacción tomando como propiedad de respuesta la temperatura de transición vítrea, en las etapas de oligomerización y polimerización.

En la etapa de polimerización, Pinzón *et.al.* analizaron el cambio en la temperatura de transición vítrea, ya que esa temperatura es característica de polímeros amorfos y aumenta conforme aumenta el peso molecular para macromoléculas con bajos pesos moleculares. Para sus resultados graficaron la temperatura de transición con respecto al tiempo de reacción según la concentración de catalizador utilizado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la temperatura utilizada, obteniendo los siguientes resultados:

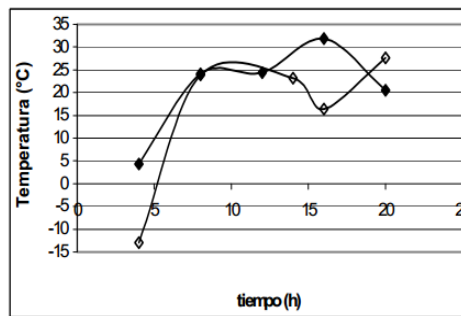
Figura 14. Polimerización con 0.53% de catalizador



Seguimiento de la reacción de polimerización del ácido láctico con concentración de catalizador de 0.53 %. Las líneas representan el comportamiento de Tg: (●) para 170 °C y (○) para 150 °C.

(Pinzón, Martínez, Espinosa, Narváez, & Pérez, 2006)

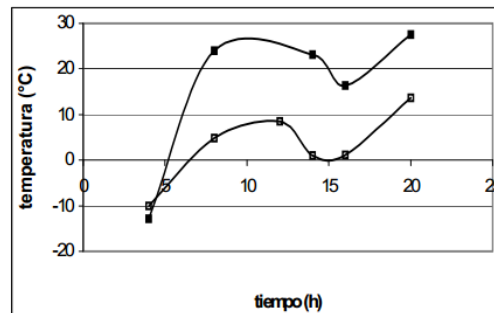
Figura 15. Polimerización con 0.86% catalizador



Seguimiento de la reacción de polimerización de ácido láctico con concentración de catalizador de 0.86 %. Las líneas representan el comportamiento de Tg: (◆) para 170 °C y (◇) para 150 °C.

(Pinzón, Martínez, Espinosa, Narváez, & Pérez, 2006)

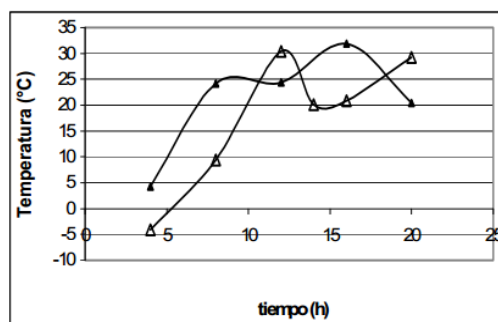
Figura 16. Comparación temperatura de TV a 150°C



Comparación de las temperaturas de transición vítrea para diferente concentraciones de catalizador a 150 °C. Las líneas representan el comportamiento de Tg: (■) para 0.86 % y (□) para 0.53 % respecto al oligomero formado.

(Pinzón, Martínez, Espinosa, Narváez, & Pérez, 2006)

Figura 17. Comparación temperatura de TV a 170°C

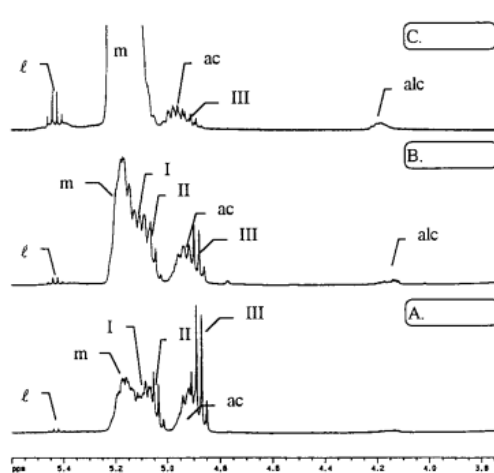


Comparación de las temperaturas de transición vítrea para diferentes concentraciones de catalizador a 170 °C. Las líneas representan el comportamiento de Tg: (▲) para 0.86 % y (△) para 0.53 % respecto al oligomero formado.

(Pinzón, Martínez, Espinosa, Narváez, & Pérez, 2006)

De acuerdo a los resultados, Pinzón *et.al.* encontraron que la concentración de catalizador depende tanto de la temperatura como del tiempo de reacción. Además, encontraron que para una temperatura de 150°C se obtiene una mayor temperatura de transición con 0.86% en peso de catalizador y que para una temperatura de 170°C se obtiene una temperatura similar con ambas concentración; sin embargo, se obtiene en menor tiempo con 0.53% en peso de catalizador. De este modo, concluyen que la reacción procede más rápido a mayor temperatura y que a menor contenido de catalizador menor es el tiempo de reacción involucrado para alcanzar una misma temperatura de transición (Pinzón, Martínez, Espinosa, Narváez, & Pérez, 2006).

Schwach (Schwach, Coudane, Engel, & Vert, 1997) analizó la polimerización por ruptura del anillo de los monómeros cíclicos de lactida en bulk, en presencia de octoato de estaño como catalizador. Además, hizo un análisis con H-RMN de los polímeros obtenidos a 140°C por 24h. Sus H-RMN obtenidos fueron los siguientes:

Figura 18. Espectro H-RMN de PLA iniciado por SnOct₂

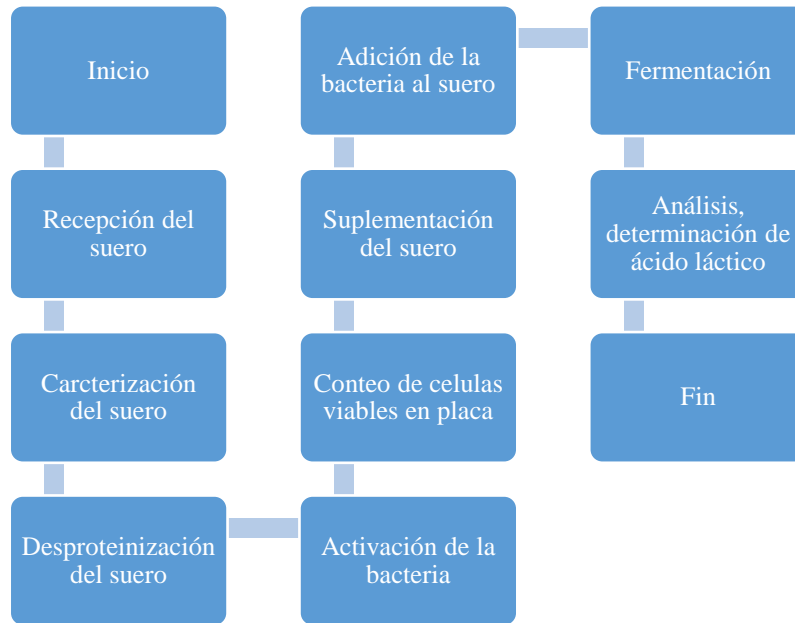
(Schwach, Coudane, Engel, & Vert, 1997)

De lo cual concluyó que los picos que se encuentran entre 4.5 y 6 ppm representan la cantidad de protones relativa que se encuentran en el carbono que contiene el grupo carboxilo. Además, si hay algún pico alrededor de 2 ppm representa los hidrógenos que tiene el octoato de estaño (Schwach, Coudane, Engel, & Vert, 1997).

VI. METODOLOGÍA

A. METODOLOGÍA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO

Figura 19. Diagrama de flujo del proceso de producción de ácido láctico



1. Recepción del suero a 4°C proveniente de la industria quesera producido el mismo día.
2. Determinación de proteínas (método de Sorensen-Walker), pH, acidez (Titulometría), grasa (Gerber) y lactosa (HPLC) presentes en el suero recibido.
3. Eliminación de proteínas
 - a. Se calinta la solución a ebullición y se procede a agregar el reactivo.
 - b. Tratamiento con $AlCl_3$, Tratamiento con $FeCl_3$ y Tratamiento térmico.
4. Filtración por centrifugación y por filtro para eliminar las proteínas.
5. Esterilización de medios cultivo y agares.
6. Activación del *Lactobacillus casei* en caldo nutritivo.
7. Traslado de la sepa en caldo nutritivo a caldo BHI
8. Sembrado de la sepa en Agar M 17 según Terzaghi
9. Conteo en placa de las sepas de *Lactobacillus casei*
10. Fermentación del suero en un fermentador suplementando con lactosa y sulfato de amonio.
11. Determinación de ácido láctico por medio de HPLC

- **Recepción del suero**

Se recibieron 10 L de suero en bolsas y fue colocado en 5 beakers de 2 L y almacenados en refrigeración a 4°C hasta el momento de realizar los análisis de caracterización, desproteización y fermentación. Se recibió de una industria quesera el mismo día que el suero fue extraído del queso. El suero se transportó en refrigeración hasta el Laboratorio de Operaciones Unitarias para procesarlo durante una semana.

- **Caracterización del suero lácteo**

- Determinación de proteínas según el método de Sorensen-Walker: Se tomó la muestra de 10 mL de suero lácteo homogeneizado, se homogenizó la muestra en un matraz Erlenmeyer con una pipeta, se añadieron 20 mL de agua y se adicionan unas gotas de fenolftaleína. Se procedió a neutralizar la acidez titulable natural adicionando solución de NaOH 0.1 N, utilizando una bureta graduada, hasta la aparición de un color rosa pálido. Se añadieron 3 mL de formol, luego de la adición de formol el suero se tornó blanco de nuevo y proceder a titular con NaOH de nuevo con la bureta. Se hizo seis réplicas para tener certeza y mayor precisión en los resultados. El volumen obtenido en la segunda valoración, se ómultiplicó por el factor de 2.24 para poder obtener el porcentaje de proteínas.
- Determinación de grasa: Se vertieron 10 mL de ácido sulfúrico en el butirómetro. La muestra del suero debe ser homogénea y estar a 20°C. Para ello se calentó ligeramente y se invirtió repetidamente el recipiente para favorecer la homogenización evitando la formación de espuma o el batido de la grasa. Se midieron 11 mL de suero midieron graduada con la pipeta graduada y se secó el extremo de la pipeta con papel de filtro. Se vertió el suero en el butirómetro, apoyando la pipeta en la boca boca d butirómetro, formando un ángulo de 45° para que fluyerafluyera suavemente sobre el ácido. Se adicionó a continuación 1 mL de alcohol amílico en el butirómetro. Posteriormente se colocó el tapón de caucho asegurando que quedarára bien cerrado el butirómetro. Con el tapón hacia arriba, se agitó el butirómetro vigorosamente hasta que el coágulo se disolvió completamente. Se colocó inmediatamente el butirómetro en la centrífuga a 60°C y se se centrifugó durante cuatrocuatro minutos. Se retiró el butirómetro de la centrífuga y se colocó, con el tapón hacia abajo en un baño termostático a $65\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante cinco minutos, debiendo quedar todo el contenido del butirómetro sumergido. Manteniendo siempre el butirómetro en posición vertical y sin agitarlo, se retiró del baño y se procedió a secarlo rápidamente. Se realizaron cuatro repeticiones de este procedimiento.
- Determinación de acidez: Se colocó 10 mL de suero en un beaker. Luego se adicionó de 4-5 gotas de fenofaleína. Con una bureta se agregó gota a gota la solución de NaOH 0.1N

hasta que el contenido del vaso quedó de color rosado de forma permanente o el pH de la solución fuera de 8.1. Se realizaron tres repeticiones de este procedimiento.

- Determinación de lactosa: Se pesó 1 g de suero, se diluyó con 8 mL de agua y se agitó en un tubo de ensayo. Se añadieron 0.5 mL de reactivo de Carrez 1, agitando y después se añadió 0.5 mL de reactivo de Carrez 2. Se colocó en un vortex por un minuto, a velocidad moderada. Se dejó que la solución reposara por 15 minutos y se procedió a filtrar por el método de filtración al vacío. Se realizó una dilución de 10:1 con agua destilada del suero antes de realizar la inyección. Luego se filtró la muestra a través de un filtro de jeringa de celulosa y se colocó en viales para HPLC. Se realizaron dos repeticiones de este procedimiento.

La preparación de estándares se llevó a cabo en proporciones de 1%, 2%, 3%, 4% y 5%, se midió 1 g, 2 g, 3 g, 4 g y 5 g de lactosa, grado reactivo de Merck, a los cuales se les añadió 100 mL y se trasladaron a un balón aforado. Los estándares también se filtraron por medio de una membrana de celulosa y se colocó 1 mL de cada estándar en viales para HPLC. Se realizaron tres repeticiones de este procedimiento.

La columna que se utilizó es Biorad Aminex HPX-87P 300 x 7.8mm, 5 μ m, con fase móvil agua. El flujo recomendado fue 0.60 mL/min a 60°C, en condición de elución isocrática, las cuales fueron las condiciones utilizadas. El equipo utilizado fue un Agilent, modelo 1100 con detector de espectrofotometría UV/Visible.

- **Eliminación de las proteínas**

Se realizó una eliminación de 500 mL de agua del suero lácteo calentando a 62°C por 24 horas, sobre una estufa por, sobre una estufa agitación magnética a 200 rpm, para lo cual se colocó 3000 mL de suero en tres beakers. Luego se enfrió a 15°C utilizando refrigeración y se dejó reposar por 2 días a 15°C.

Método de AlCl₃: Se agregó 1 g de AlCl₃ medido en una balanza analítica a 100 mL de lactosuero. El lactosuero fue hervido durante 10 minutos y después se adicionó el AlCl₃. Luego se filtró con un kitazato y vacío para eliminar las proteínas que precipitaron y también se centrifugó a 1000 rpm por 5 minutos, eliminando las proteínas con un papel filtro. Se realizó dos veces este procedimiento.

Método de FeCl₃: Se agregó 8 g de FeCl₃ medido en una balanza analítica a 100 mL de lactosuero. El lactosuero fue hervido durante 10 minutos y después se adicionó el FeCl₃, agitando.

Luego se filtró con un kitazato y vacío para eliminar las proteínas que precipitaron y también se centrifugó a 1000 rpm por 5 minutos, y se filtró para eliminar las proteínas usando papel filtro. Se realizó dos veces este procedimiento.

Método por medio de cambio de temperatura: Se midió 100 g de lactosuero utilizando la balanza analítica. El suero se calentó por 4 h con una estufa eléctrica a 70°C y luego enfriado a 20°C, en duplicado. Luego se filtró con un kitazato y vacío para eliminar las proteínas que precipitaron y se centrifugó 1000 rpm por 5 minutos, y se eliminó las proteínas con papel filtro.

Se realizó el análisis de proteínas para los tres métodos, de acuerdo a la determinación de proteínas con el método de Sorensen-Walker descrito en la sección anterior.

- **Preparación del lactosuero**

De los métodos de desproteinización se tomaron 100 mL por prueba realizada y se paturizó rápidamente el lactosuero a 90°C por 15 minutos y se bajó la temperatura a 25°C con paños fríos. Luego se suplementó con lactosa y sulfato de amonio en las siguientes concentraciones recomendadas en la literatura según menciona García, C. 2010:

No. suplemento	Lactosa	Sulfato de amonio
1	1.28 g/L	2.62 g/L
2	9.38 g/L	5 g/L
3	21.25 g/L	12.00 g/L

Se ajustó el pH a 6.5 con carbonato sodio, el cual fue medido por medio del potenciómetro.

- **Elaboración de medios de cultivo**

Se preparó 100 mL de caldo nutritivo con agua destilada, 50 mL del agar M17 según Terzaghi, 100 mL de agua peptonada en agua destilada, 50 mL de Caldo BHI y 60 mL de agar PCA. Se esterilizó los medios en un autoclave a 121°C durante 15 minutos. Luego de esterilizar los medios se agregó 10 mL a cajas de Petri y 9 mL a los caldos. Se almacenaron a 4°C hasta su uso.

- **Activación de *Lactobacillus casei***

La cepa de *Lactobacillus casei* liofilizada fue almacenada en refrigeración a 4°C, se tomó el microorganismo y se añadió a un tubo de ensayo con 10 mL de caldo nutritivo. Se incubó a 35°C por 24 horas. Luego se tomó 1 mL de este caldo y se se adicionó a 9 mL de caldo nutritivo y a tres

tubos de ensayo con 10 mL de BHI. Se incubó durante seis horas a 37°C. De este caldo se hizo las siembras en agar M17 según Terzaghi y se incubó las placas a 37 °C por 48 horas.

El recuento total se llevó cabo por la adición de 1 mL de caldo nutritivo a 9 mL de agua peptonada y a 2 placas de Agar PCA. De esta dilución se repitió el procedimiento, es decir que se tomó 1 mL de dilución y se añadió a otro tubo de ensayo con 9 mL de agua peptonada y también a las placas de agar. De esta forma se procedió sucesivamente hasta que se tuvo 10 placas, es decir 10 diluciones. Las placas se incubaron a 37°C por 48 horas. Se rontomaron las diluciones de 10^6 y 10^5 para realizar el conteo de las bacterias.

- **Conteo en placa**

Se prepararon diez tubos con 9 mL de agua peptonada y se llenaron 12 placas Petri con agar PCA. Del concentrado del caldo BHI, se tomó 1 mL y se añadió a un tubo de ensayo de agua peptonada, 1 mL en cada una de las 2 placas de agar PCA, posteriormente se tomó 1 mL de la solución recién diluida de agua peptonada con el concentrado y se realizó el mismo procedimiento, numerando las diluciones de 10^{10} hasta 10^1 en las placas y en los tubos de ensayo. Luego se incubó las placas por 48 horas y se contó el número de colonias presentes, multiplicando por el factor de dilución para obtener el número de unidades formadoras de colonia por mL. El conteo en placa se realizó en duplicado.

- **Fermentación**

Se llevó a cabo en un fermentador de 1000 mL marca Pyrex, utilizando 100 mL del suero que se suplementó anteriormente para cada prueba. Se adicionó 1 mL del microorganismo activado en caldo BHI y para la repetición de las muestras de $AlCl_3$ y lactosuero, se utilizó 3 mL más del inoculado. Se cerraron los fermentadores y se colocó el agitador magnético. Las.L condiciones trabajadas trabajadas fueron 1 atm, 43°C y agitación a 150 rpm. Se dejó fermentar durante 48 horas.

- **Determinación de ácido láctico**

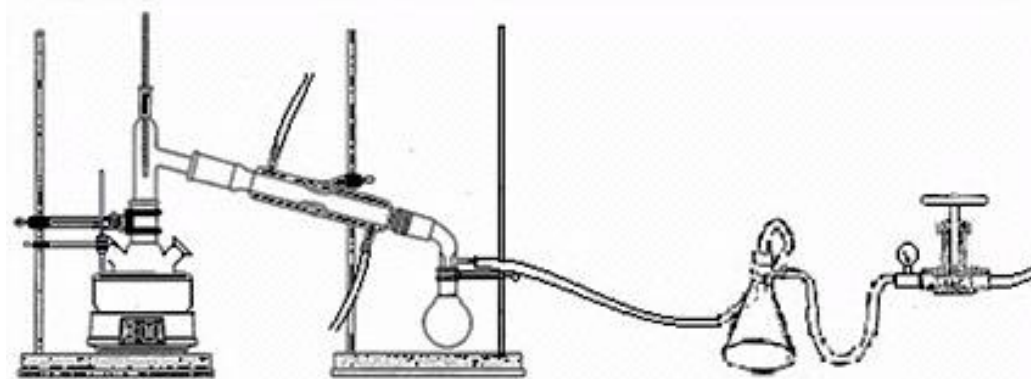
Se extrajo 1 mL del suero sin fermentar y fermentado y se adicionó a un tubo de ensayo, luego se agregó 5 mL de agua destilada parapara una dilución 5:1. Luego se filtró la muestra usandousando un filtro de jeringa de celulosa y se colocó en viales para HPLC.

La preparación de estándares se llevó a cabo en proporciones de 1%, 2%, 3%, 4% y 5%, se midió el volumen de midió la masa de 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL y 5 mL de estándar de ácido láctico al 95% de Merck, a los cuales se les adicionó 100 mL de agua y se trasvasaron a un balón aforado. Los estándares también se usando una membrana de celulosa y se colocó 1 mL de cada estándar en viales para HPLC. Se preparó la fase móvil para HPLC con conun buffer de 0.05 M y se llevó a un pH de 2.6 con fosfato de dihidrógeno potasio.

La columna utilizada fue la Hypersil ODS 200 x 2.1 mm, 5 μ m, con fase móvil de buffer de fosfato, a un flujo de 0.70 mL/min y 10°C., en condición de elución isocrática.. El equipo utilizado fue un Agilent, modelo 1100 con detector de espectrofotometría UV/Visible. Ver anexo A para cálculos y cromatogramas.

B. METODOLOGÍA OLIGOMERIZACIÓN

Figura 20. Sistema utilizado para las reacciones de oligomerización



La metodología para la realización de la investigación se resume en los siguientes pasos:

1. Calentar la arena previamente en recipientes de aluminio, a una temperatura de 540°C, utilizando estufas eléctricas.
2. Armar el sistema del reactor de oligomerización a escala laboratorio de acuerdo al diagrama.
3. Introducir nitrógeno al sistema.
4. Agregar 50 mL de ácido láctico al 80% m/m al balón reactor utilizando una probeta para medirlo.
5. Agregar un agitador magnético al ácido láctico a reaccionar.
6. Colocar la termocupla al balón de 3 bocas para determinar la temperatura de reacción.
7. Conectar la estufa al controlador eléctrico y colocar el set point de 140°C.
8. Esperar a que caiga la primera gota de destilado en el reflujo superior.
9. Cerrar la válvula de alimentación de nitrógeno, desconectar la manguera y conectar el la manguera de vacío en el kitasato.
10. Remover el reflujo superior y cerrar el sistema.
11. Llevar el ácido láctico a una temperatura de 140°C. Iniciar la medición de tiempo de reacción utilizando un cronómetro. Mantener la temperatura a 140°C por media hora.
12. Colocar hielo en el exterior del balón de condensado y el kitasato.
13. Mantener hielo en el exterior del balón de condensado y el kitasato durante la reacción.
14. Al terminar el tiempo de reacción, remover el balón reactor y extraer el oligómero inmediatamente. Colocarlo en un recipiente tarado donde se pueda remover fácilmente.
15. Repetir este procedimiento para las reacciones de 150°C, 160°C, 170°C y 180°C.

16. Repetir este procedimiento para las mismas temperaturas, pero variando el tiempo de reacción de 1, 3, 5, y 8 horas.
17. Determinar la masa de agua condensada durante la reacción en una balanza.
18. Determinar la masa de oligómero obtenido.
19. Calcular el número de moles de sitios activos, a partir del agua obtenida.
20. Calcular la masa molecular del oligómero con la ecuación de Carothers, a partir de la masa obtenida en la reacción, y la masa inicial del ácido láctico.
21. Con los datos obtenidos, determinar el modelo cinético que describa el comportamiento de la reacción de oligomerización de ácido láctico a distintas temperaturas.

C. METODOLOGÍA VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

a. Sistema a escala laboratorio. Para armar el sistema a escala laboratorio se investigaron distintos métodos para obtener el polímero y se tomó en cuenta el equipo disponible en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad del Valle de Guatemala. Se consideró lo siguiente:

1. Se controló la temperatura porque es una condición de suma importancia en el proceso para obtener un polímero de buena calidad. Por ello, se colocó un termómetro en una de las bocas del balón de tres cuellos.

2. El sistema debe mantenerse al vacío y debe soportar altas temperaturas, usando bomba de vacío y un sistema adecuado para el mismo. Además, se revisó que la cristalería estaba en óptimas condiciones para ser utilizada a altas temperaturas, por el estrés térmico.

3. Se extrajo el agua que se forma como subproducto en la reacción para obtener un polímero de mayor peso molecular y evitar la reacción inversa.

4. Se armó el sistema de modo que fuera fácil sacar el balón de tres cuellos para que no ocurrieran accidentes.

5. Se colocó un shock térmico en distintas partes del sistema (Ver Figura 95), para evitar que el agua extraída se pierda en la bomba de vacío y que condense fácilmente para luego cuantificarla.

6. El sistema contó con una atmósfera inerte adentro, para evitar la oxidación del polímero. Por ello, se usó un flujo de N_2 como gas inerte.

b. **Obtención de datos para cinética de reacción.** Para obtener los datos de la concentración de grupos funcionales a lo largo de la reacción de obtención del polímero, se hicieron pruebas a cinco tiempos distintos con una temperatura constante de 170°C y un vacío variable, iniciando con -0.53 atm de vacío y aumentando -0.066 atm cada hora. Los tiempos de reacción fueron 0.5, 1, 3, 5 y 8h, y las concentraciones de catalizador se evaluaron en 0.5, 0.75, 1, 1.25 y 1.5% v/v. El procedimiento para realizar las pruebas y obtener los datos experimentales fue el siguiente:

- Obtención del oligómero

1. Precalear arena tamizada en un recipiente metálico para calentar el balón de tres cuellos, a 540°C utilizando una estufa de laboratorio.

2. Armar el kit de destilación con doble reflujo de agua, agregando vaselina en cada unión de las piezas. Ver Figura 95 en Anexos.

3. Colocar todas las mangueras correspondientes para el sistema de agua de enfriamiento del condensador y para el sistema de vacío.

4. Colocar un recipiente con hielo quebrado bajo el balón donde se recolecta el agua condensada y otro recipiente bajo el kitasato de vacío, para el shock térmico en el agua que se condensa dentro del sistema.

5. Mantener el nivel de hielo quebrado en los recipientes a lo largo de la reacción.

6. Abrir la válvula de agua a temperatura ambiente para iniciar el enfriamiento del condensador.

7. Introducir nitrógeno al sistema abriendo la válvula de entrada del gas durante un minuto.

8. Medir 75 mL de ácido láctico grado reactivo al 90% con una probeta e introducir al balón de tres cuellos.

9. Agregar un agitador magnético de barra al balón de tres cuellos.

10. Colocar la termocupla del controlador de temperatura en el balón de tres cuellos utilizando un tapón de hule e iniciar agitación en la estufa a una velocidad media.

11. Esperar a que en el reflujo al inicio del sistema caiga la primera gota de agua (Ver Figura 95).

12. Cuando cae la primera gota de agua, cerrar la válvula de agua y quitar el reflujo al inicio del sistema. Luego, sustituir el reflujo por un tapón de vidrio.

13. Conectar la manguera de vacío al kitasato con un tapón de hule y cerrar la válvula de entrada de nitrógeno.

14. Abrir la válvula de vacío y llevarlo a 0.53 atm medido con un manómetro.
15. Esperar a que el ácido láctico llegue a 150°C por medio de un termómetro. Al llegar a la temperatura, iniciar la medición de tiempo de 8h.
16. Al terminar las ocho horas, cerrar la válvula de vacío y desconectar la manguera del kitasato.
17. Quitar el balón de tres cuellos del baño del baño de arena y almacenar el oligómero en un recipiente adecuado.
18. Quitar el balón recolector de agua condensada del kit de destilación y medir la masa de la misma.
19. Dejar enfriar el oligómero en una refrigeradora a 4 °C.

- Obtención del polímero

1. Precalentar arena para calentar el balón de tres cuellos a 540°C utilizando una estufa de laboratorio.
2. Armar el kit de destilación con doble reflujo de agua, agregando vaselina en cada unión de las piezas. Ver Figura 95 en Anexos.
3. Colocar todas las mangueras correspondientes, para el sistema de agua de enfriamiento del condensador y para el sistema de vacío.
4. Colocar un recipiente con hielo quebrado en el balón donde se recolecta el agua condensada y otro recipiente con hielo quebrado en el kitasato de vacío, para que sean un shock térmico para el agua que sale del sistema.
5. Mantener el nivel de hielo a lo largo de la reacción.
6. Abrir la válvula de agua para iniciar el enfriamiento del condensador
7. Introducir nitrógeno al sistema abriendo la válvula correspondiente, por un minuto.
8. Calentar el oligómero en una estufa en su recipiente de almacenamiento y al derretirse medir 45 mL en una probeta. Luego, introducirlo al balón de tres cuellos.
9. Medir la cantidad de catalizador respectiva con una pipeta según la concentración a evaluar e introducir al balón de tres cuellos.
10. Agregar un agitador magnético de barra al balón de tres cuellos.
11. Colocar la termocupla del controlador de temperatura en el balón de tres cuellos utilizando un tapón de hule e iniciar agitación en la estufa a una velocidad media.

12. Esperar alrededor de un minuto y abrir la válvula de vacío y llevarlo a 0.53 atm medido con el manómetro.

13. Conectar la manguera de vacío al kitasato y cerrar la válvula de entrada de nitrógeno.

14. Esperar a que el oligómero llegue a 170°C medido con la termocupla. Al llegar a la temperatura, comenzar a tomar el tiempo según la prueba que sea (0.5, 1, 3, 5 y 8h)

15. Al terminar el tiempo, cerrar la válvula de vacío y desconectar la manguera del mismo

16. Quitar el balón de tres cuellos de la arena, volver a introducir nitrógeno y tapar los tres cuellos con tapones de vidrio o de hule.

17. Dejar enfriar el balón a temperatura ambiente y pesar en una balanza analítica.

18. Calentar el balón de tres cuellos en la arena nuevamente y al derretir el polímero agregarlo en un cuadro de papel aluminio o un recipiente adecuado según la consistencia del polímero

19. Quitar el balón recolector de agua condensada del kit de destilación y pesar en una balanza analítica.

20. Dejar enfriar el polímero en una refrigeradora a 4 °C.

21. Hacer análisis de H-RMN de cada polímero.

Para la obtención de la concentración de grupos funcionales en el ácido láctico y en los oligómeros, se utilizó el método de titulación colorimétrica. Para ello, se utilizó una solución de hidróxido de sodio 0.4995M y rojo de metilo como indicador. El indicador se eligió según el pKa calculado para el ácido láctico, mostrado en Anexos.

Con el fin de obtener la concentración de grupos funcionales del polímero se analizaron tres métodos. Uno se realizó determinando la masa ddeterminando la masa del agua condensada, otro se realizó midiendo la masa dmidiendo la masa del polímero final y haciendo la diferencia con la masa la masa del oligómero utilizado para conocer la cantidad de agua extraída y se realizó un análisis del polímero con NMR para conocer la cantidad exacta de grupos funcionales. Se hizo una replica de cada oligómero.

c. **Obtención del modelo cinético.** Para la obtención del modelo cinético, que predice el comportamiento de la reacción de polimerización en función del tiempo y la concentración de catalizador, se utilizó los datos experimentales obtenidos a escala laboratorio. A partir de ellos, según el método de medición analizado, se utilizó el método integral para encontrar la expresión de la velocidad de reacción. Con este método, se propuso una expresión de la velocidad de reacción con un orden de reacción y se integró para luego linealizar. Luego, se graficó los

datos experimentales según la linealización y se hizo una regresión lineal para determinar si los datos se ajustaban al modelo teórico y calcular la constante cinética de reacción.

d. **Determinación del tipo de reactor.** El tipo de reactor a utilizar en la fase de polimerización se determinó según los fundamentos teóricos del curso de diseño de reactores, tomando en cuenta las características de la producción del poli (ácido láctico). Este proceso en particular, produce polímeros con pesos moleculares que no son constantes y que son sensibles a las condiciones de operación; por lo tanto, estas consideraciones se tomaron en cuenta para elegir el tipo de reactor. Además, fue necesaria la remoción de agua como subproducto de la reacción para que el equilibrio de la misma se dirigiera hacia la producción de polímero.

e. **Diseño de los parámetros básicos del reactor.** El diseño de los parámetros básicos de un reactor depende de la reacción que se esté ejecutando, de las condiciones de operación y las propiedades fisicoquímicas del producto. Para ello, se tomó en cuenta el volumen del reactor para conocer sus dimensiones y el sistema de agitación. El volumen del reactor se calculó según el espacio-tiempo requerido para la ejecución de la reacción para un determinado flujo calculado para una producción específica anual de poli (ácido láctico). Las dimensiones del reactor se calcularon según el volumen de un tanque cilíndrico con base esférica y el sistema de agitación se analizó eligiendo un tipo de impulsor según la viscosidad de la mezcla reactiva. Las dimensiones del agitador se calcularon según relaciones encontradas en la literatura y la potencia del motor del agitador se calculó según el número de Reynolds y un número de potencia específico del tipo de impulsor.

D. METODOLOGÍA PARA POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA TEMPERATURA

a. Sistema a escala laboratorio

- Se requirió un reactor a escala laboratorio para llevar a cabo la reacción de polimerización de PLA a partir de oligómeros de ácido láctico. Este sistema contó con las características para controlar las condiciones de presión y temperatura requeridas.
- El sistema contó con una presión de vacío generado con una bomba externa. Además, fue resistente para alcanzar temperaturas mayores a 150 °C.
- Contó con recipientes adecuados para almacenar el agua extraída en la reacción como subproducto.

b. **Obtención de datos experimentales.** Para la obtención de los datos experimentales fue necesaria la adecuada cuantificación de la masa molar de agua condensada en la reacción de polimerización. Debido a que previo a la realización de la polimerización es necesario contar con oligómeros de ácido láctico, el agua de oligomerización debe tomarse

en cuenta y cuantificarse. Otra opción alterna a la cuantificación de agua es obtener la masa inicial de la muestra y la final para conocer por diferencia la cantidad de agua que se ha generado y extraído. Es de suma importancia tomar en cuenta la humedad inicial de la materia prima utilizada ya que se debe restar al agua obtenida. El agua que se tomó en cuenta para la obtención de los datos fue la producida durante la reacción.

Otro punto importante fue el control muy puntual de la temperatura que se mantuvo se mantuvo en las condiciones a las que se evaluó la velocidad de reacción, usando un controlador registrando la temperatura interna del reactor, usando un controlador registrando la temperatura interna del reactor. El tiempo de reacción se midió se midió minuciosamente.

c. Condiciones de operación. Las condiciones más importantes mantenidas fueron: una presión de vacío, una temperatura constante y una atmósfera libre de oxígeno. Para mantener una atmósfera libre de oxígeno se usó N_2 , haciendo pasar este previo al inicio de la reacción, tanto en la oligomerización como en la polimerización.

E. REACTIVOS UTILIZADOS

Cuadro 8. Propiedades del catalizador utilizado experimentalmente

Nombre	Octoato de estaño (Tin (II) 2-etilhexanoato)
Marca	Sigma Aldrich
Masa molecular (g/mol)	405.12
Índice de refracción (n _{20/D})	1.493
Densidad (g/mL)	1.251

Cuadro 9. Propiedades del ácido láctico utilizado experimentalmente

Nombre	Ácido láctico
Marca	Merck
Masa molecular (g/mol)	90.08
Punto de ebullición (°C, 20 hPa)	122
Densidad (g/mL) (20 °C)	1.21
Punto de fusión (°C)	18
pH (10 g/L, H ₂ O, 20 °C)	2.8
Presión de vapor (hPa, 25 °C)	0.1
Pureza (%)	~90%

F. DATOS DE PLACA

Cuadro 10. Datos de placa del kit de destilación

Nombre	Kit de destilación
Marca	Corning

Cuadro 11. Datos de placa de la termocupla

Nombre	Termocupla con controlador
Temperatura máxima (°C)	350

Cuadro 12. Datos de placa de la estufa

Nombre	Estufa con agitador
Marca	Thermo Scientific
Estilo	Cimarec Stirring hot plates
Modelo	SP131325
Voltaje (V)	120
Rango de temperatura (°C)	5 – 540
Rango de agitación (rpm)	60 – 1200

Cuadro 13. Datos de placa de la balanza de laboratorio

Nombre	Balanza de laboratorio
Marca	OHAUS
Modelo	Scout Pro
Item No.	SPx2001
Capacidad	2000 g
Precisión	±0.1 g
Tiempo de estabilización	3 s
Rango de temperatura de operación	10° - 40°C
Dimensiones	192 x 54 x 210 mm

VII. RESULTADOS

A. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO

Cuadro 14. Caracterización del suero lácteo recibido para la realización del ensayo experimental.

Parámetro	Resultado
Volumen de suero lácteo	10 ± 1 L
Acidez	22.73 ± 0.47 ° Dornic
Proteínas	6.81 ± 0.20 %
Grasa	0.3 ± 0.1%
Concentración de Lactosa	129.42 g/L
Concentración de Ácido Láctico	0.222 g/ L
% Ácido láctico (m/v)	0.227 ± 0.005 %
pH	6.524 ± 0.001

Nota: Los resultados anteriores fueron comparados y se encuentran dentro de los rangos de la norma del Codex Alimentarios STAN 289-1995, caracterizando al suero como un suero dulce. Los resultados del porcentaje de grasa, acidez, proteínas y pH están basados en un promedio.

Cuadro 15. Comparación del porcentaje de proteínas presentes después de diferentes tratamientos al suero

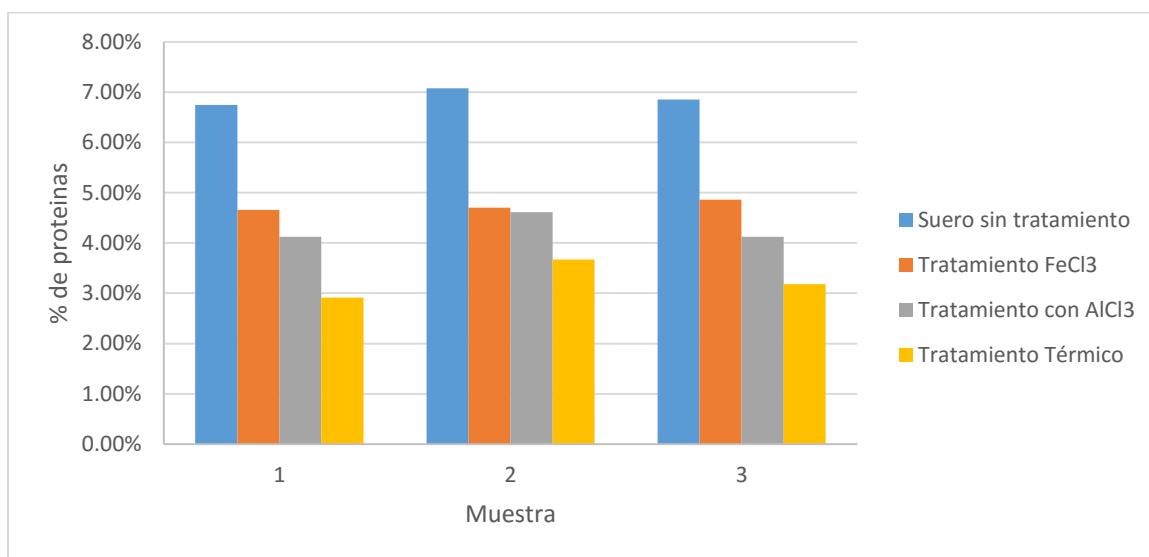
Tratamiento	% de proteínas en el suero (m/v)	% de remoción de proteínas
Suero (Control)	6.81 ± 0.20 %	0%
Tratamiento por diferencia de temperatura.	3.26 ± 0.39 %	50%
Tratamiento con AlCl ₃	4.29 ± 0.28 %	37%
Tratamiento con FeCl ₃	4.74 ± 0.11 %	30%

Nota: Los porcentajes de proteínas están basados en el promedio de la determinación de tres muestras después de aplicar los tratamientos.

Cuadro 16. Comparación del pH promedio después de los diferentes tratamientos aplicados al suero lácteo

Tratamiento	pH
Suero (Control)	6.524 ± 0.001
Tratamiento por diferencia de temperatura.	6.524 ± 0.001
Tratamiento por AlCl ₃	4.593 ± 0.001
Tratamiento por FeCl ₃	1.885 ± 0.001

Figura 21. Comparación de porcentaje de proteínas (m/v) después de los tratamientos aplicados al suero



Nota: Se muestra el porcentaje de proteínas restante en el suero luego de aplicar cada uno de los tratamientos planteados en comparación con el porcentaje original de proteínas en el suero recibido

Cuadro 17. Promedio de células inoculadas de *Lactobacillus casei* en diluciones de 10⁶ y 10⁵ UFC/ mL

Placa	Cantidad de células en UFC/mL
1	2.9 x 10 ⁷ UFC/ mL
2	2.3 x 10 ⁷ UFC/ mL
3	3.4 x 10 ⁶ UFC/ mL
4	4.2 x 10 ⁶ UFC/ mL

Nota: Resultados obtenidos del conteo de colonias por la dilución en la que se realizaron los conteos.

Cuadro 18. Comparación del pH de distintos medios de cultivo y crecimiento de *Lactobacillus casei*

Medio	pH promedio	Crecimiento
Agar PCA	7.0 ± 0.2	Positivo
Caldo Nutritivo	6.8 ± 0.2	Positivo
Caldo BHI	7.4 ± 0.2	Positivo
Agar M 17 Según Terzaghi	7.0 ± 0.2	Positivo

Cuadro 19. Concentración de suplementos para la fermentación de lactosa y sulfato de amonio

No. suplemento	Lactosa	Sulfato de amonio
1	1.28 g/L	2.62 g/L
2	9.38 g/L	5.00 g/L
3	21.25 g/L	12.00 g/L

Cuadro 20. Concentración de ácido láctico obtenido con el tratamiento por desproteínización con AlCl₃

Tratamiento	Suplemento (No.)**	Ácido láctico g/L de suero lácteo	% de conversión
Suero	0	0.222 ± 0.0001 g	0%
AlCl ₃	1*	12.742 ± 0.0001 g	19%
AlCl ₃	1	8.572 ± 0.0001 g	12%
AlCl ₃	2	3462 ± 0.0001 g	5%
AlCl ₃	2*	9.096 ± 0.0001 g	12%
AlCl ₃	3	1.528 ± 0.0001 g	2%

*Proceso utilizando 3 mL de cultivo de *Lactobacillus casei*

** Ver Cuadro 12 para conocer la concentración de lactosa y sulfato de amonio utilizado para las pruebas realizadas.

Ver en Anexo A. los cromatogramas

Cuadro 21. Concentración de ácido láctico obtenido con el tratamiento por desproteinización con FeCl₃

Tratamiento	Suplemento (No.)**	Ácido láctico g/L de suero lácteo	% de conversión
Suero	0	0.222 ±0.0001 g	0%
FeCl ₃	1	0.0000 ±0.0001 g	0%
FeCl ₃	2	0.0000 ±0.0001 g	0%
FeCl ₃	3	0.0000 ±0.0001 g	0%

*Proceso utilizando 3 mL de cultivo de *Lactobacillus casei*

** Ver Cuadro 12 para conocer la concentración de lactosa y sulfato de amonio utilizado para las pruebas realizadas.

Ver en Anexo A. los cromatogramas

Cuadro 22. Concentración de ácido láctico obtenido con desproteinización con tratamiento térmico

Tratamiento	Suplemento (No.)**	Ácido láctico g/L de suero lácteo promedio	% de conversión
Suero	0	0.222 ±0.0001 g	0%
Térmico	1	1.477 ±0.0001 g	2%
Térmico	1	3.245 ±0.0001 g	5%
Térmico	1	3.269 ±0.0001 g	5%
Térmico	1*	13.197 ±0.0001 g	19%
Térmico	2	1.594 ±0.0001 g	2%
Térmico	2	3.535 ±0.0001 g	5%
Térmico	2	4.556 ±0.0001 g	6%
Térmico	2*	19.086 ±0.0001 g	26%
Térmico	3	1.561 ±0.0001 g	2%

*Proceso utilizando 3 mL de cultivo de *Lactobacillus casei*

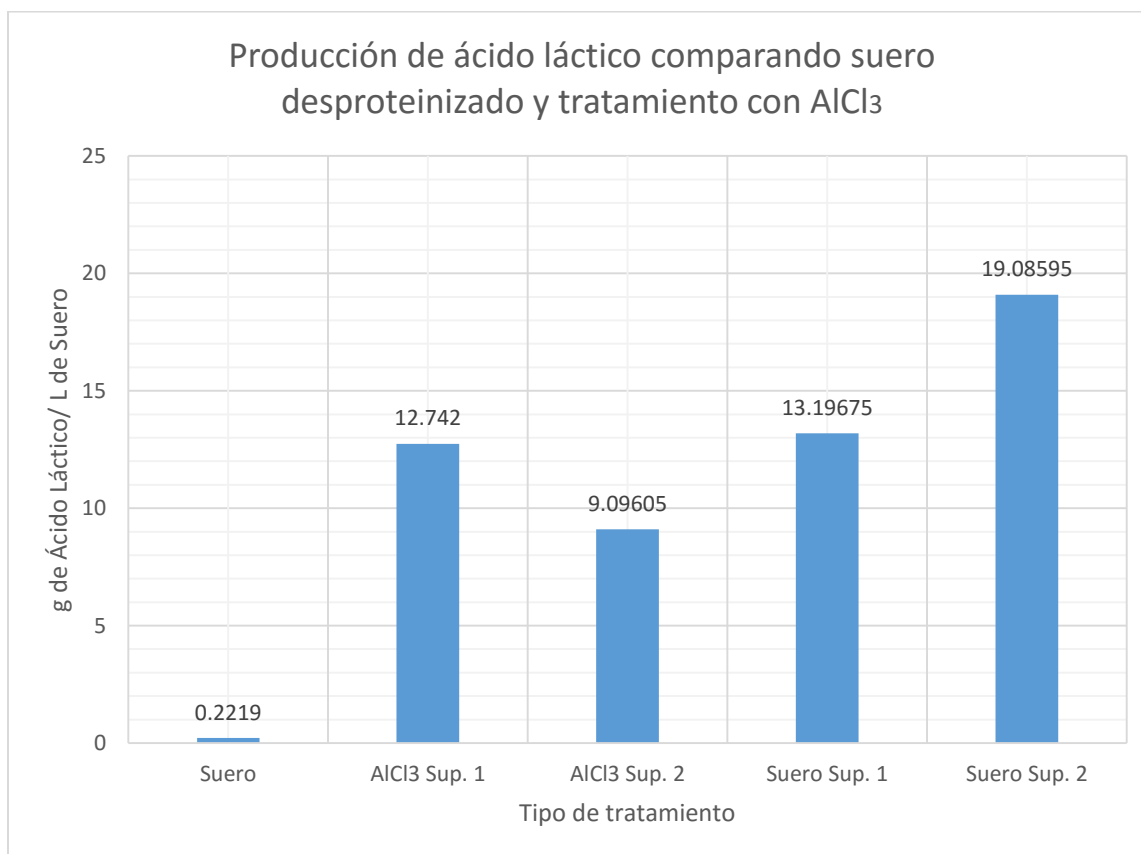
** Ver Cuadro 12 para conocer la concentración de lactosa y sulfato de amonio utilizado para las pruebas realizadas.

Ver en Anexo A. los cromatogramas.

Cuadro 23. Conversión de lactosa en ácido láctico por la ruta metabólica de la homofermentación

Suplemento (No.)	g lactosa/L	g ac. láctico/L
1	130.7 ± 0.01 g	68.790 ± 0.0001 g
2	138.8 ± 0.01 g	73.053 ± 0.0001 g
3	150.7 ± 0.01 g	79.301 ± 0.0001 g

Nota: Estos son valores teóricos calculados a partir de la concentración inicial de lactosa a ácido láctico. Ver cálculos en Anexo A.

Figura 22. Producción de ácido láctico con suplementos para desproteínización con $AlCl_3$ 

*Proceso utilizando 3 mL de cultivo de *Lactobacillus casei*

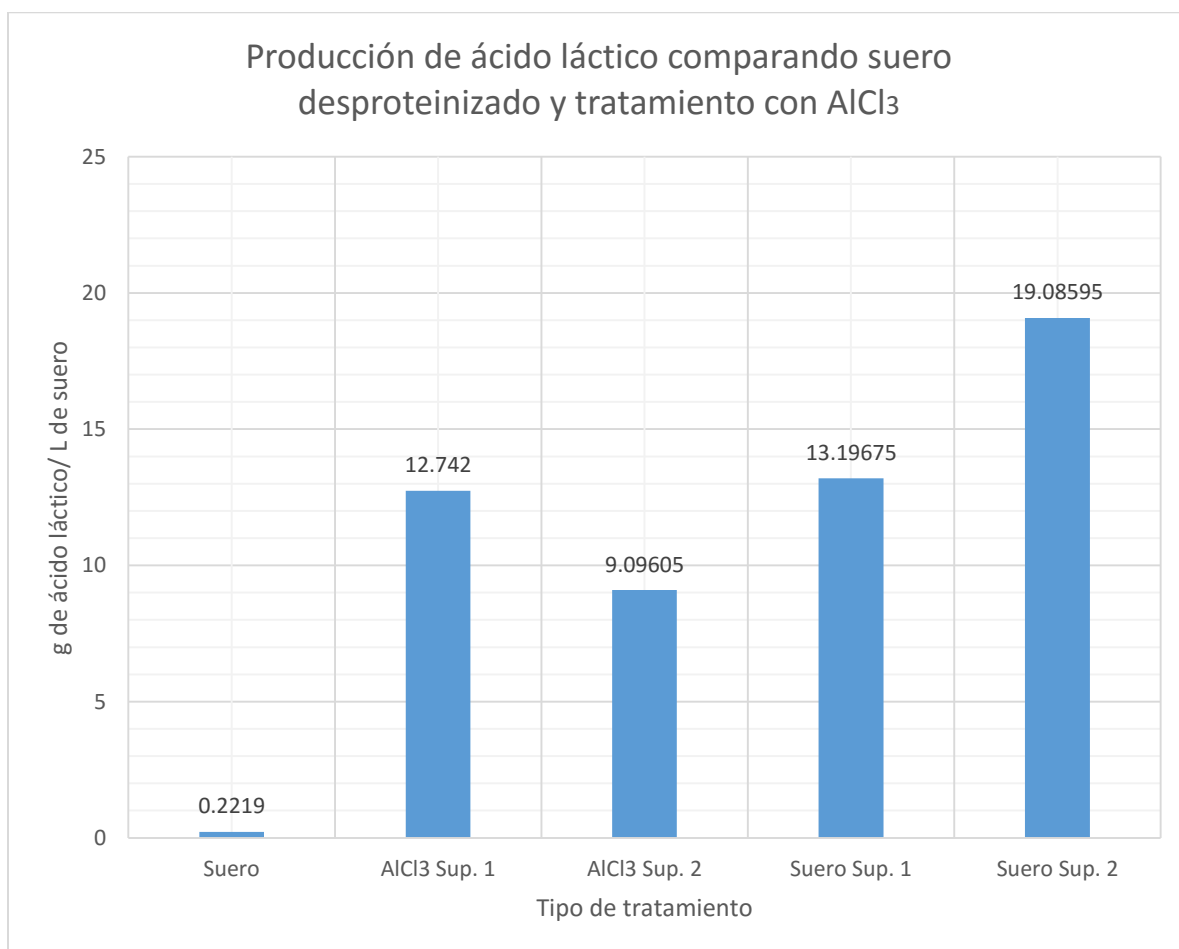
Nota: Se muestran los resultados de la producción de ácido láctico a partir de las diferentes concentraciones de lactosa y sulfato de amonio, para el suero lácteo que se le eliminaron las proteínas con el método de $AlCl_3$.

Figura 23. Producción de ácido láctico con suplementos para desproteínización con temperatura



*Proceso utilizando 3 mL de cultivo de *Lactobacillus casei*

Nota: Ver Cuadro 12 para conocer la concentración de lactosa y sulfato de amonio utilizado para las pruebas realizadas. Se muestra los resultados de la producción de ácido láctico a partir de las diferentes concentraciones de lactosa y sulfato de amonio, para el suero lácteo que se le eliminaron las proteínas con el método de desproteínización por cambio de temperatura.

Figura 24. Producción de ácido láctico entre métodos de desproteínización de $AlCl_3$ y temperatura

Nota: Se muestra los resultados de la producción de ácido láctico a partir de las diferentes concentraciones de lactosa y sulfato de amonio, para el suero lácteo que se le eliminaron las proteínas con el método de desproteínización por cambio de temperatura en comparación con el método de $AlCl_3$.

B. OLIGOMERIZACIÓN

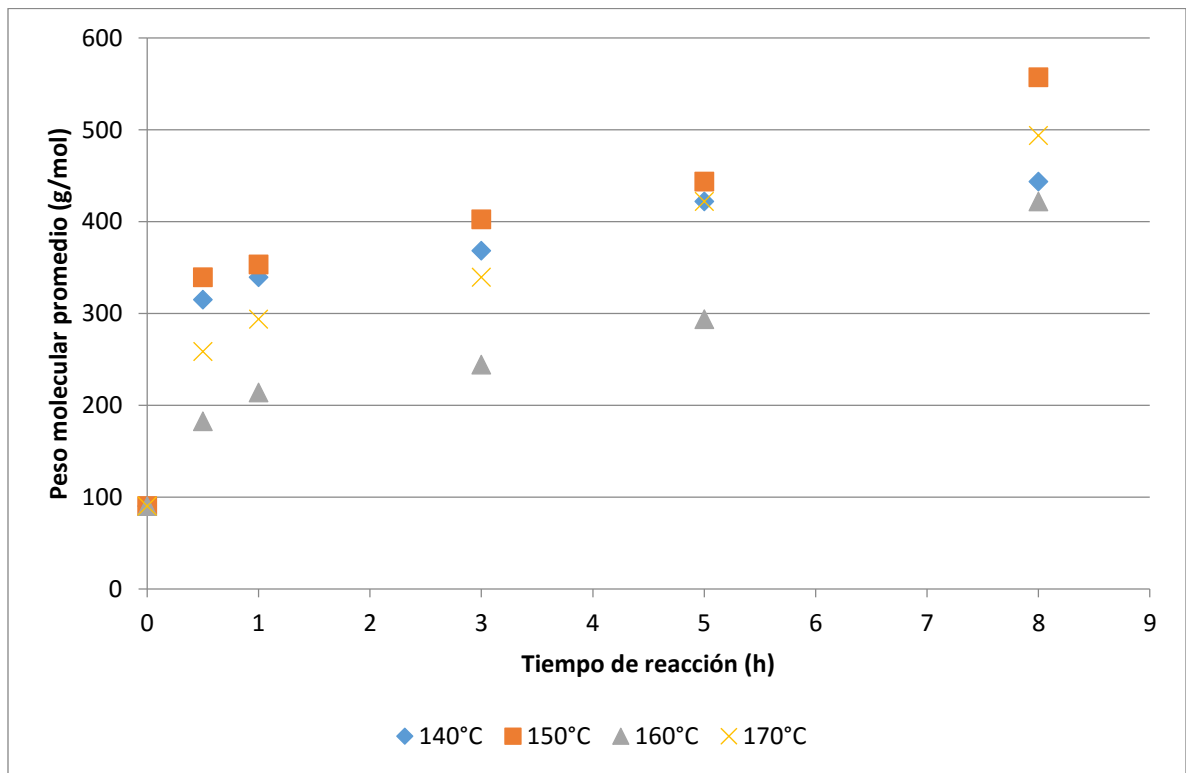
Ecuación 1 Modelo cinético de la oligomerización del ácido láctico

$$-r_A = 0.002962e^{-2,616,604.48/8.314T}C_{COOH}^{4.11}$$

Cuadro 24. Parámetros calculados para el modelo cinético

Constante de cinética (K_0)	$0.002962 \frac{L^{4.11}}{mol^{4.11}h}$
Energía de activación (E_a)	2616.604475 kJ/mol
Orden de reacción (n)	4.11

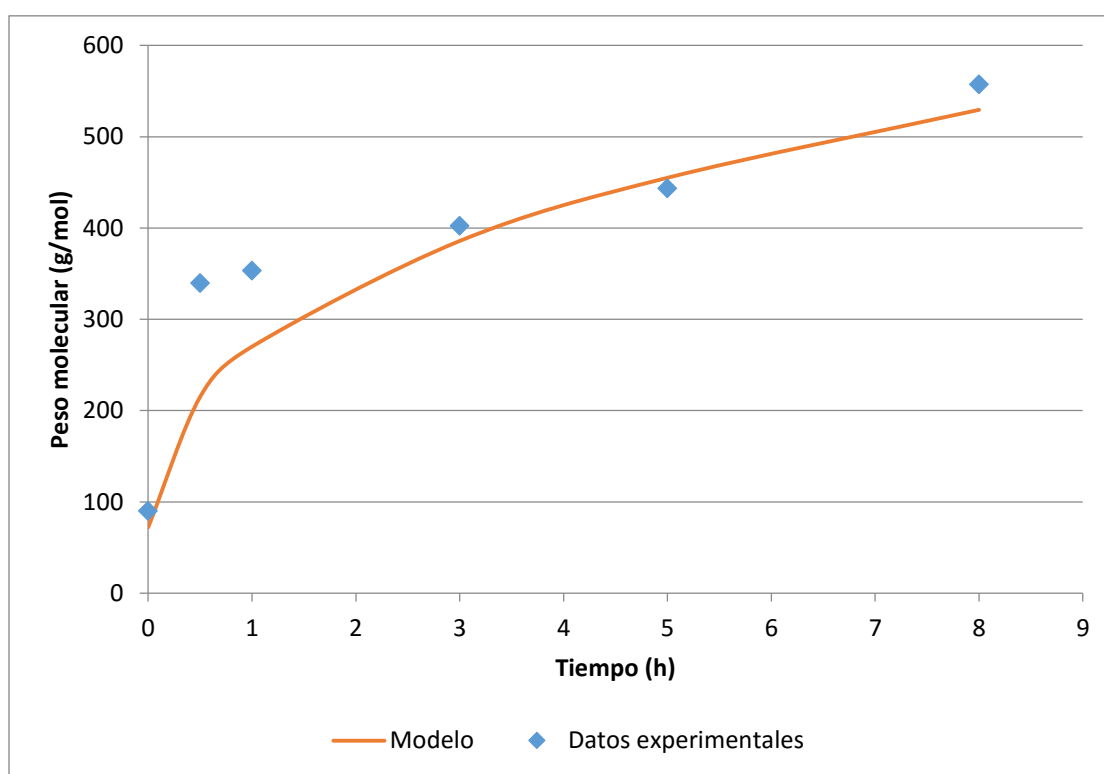
Figura 25. Comportamiento del peso molecular durante la reacción, a diferentes temperaturas



Cuadro 25. Pesos moleculares obtenidos de la reacción de oligomerización a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Peso molecular promedio (g/mol)
140	443.5028
150	557.2567
160	421.9685
170	493.9147

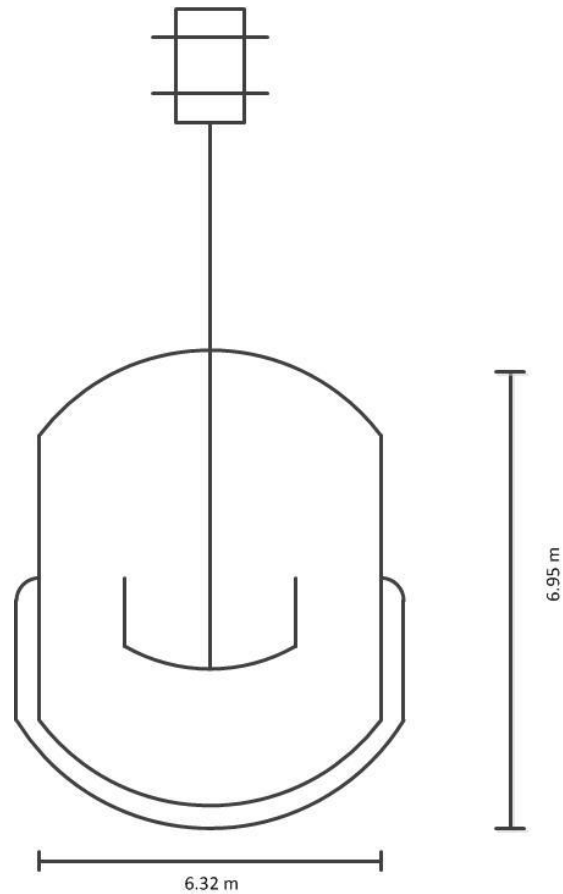
Figura 26. Ajuste de datos experimentales a 150°C al modelo propuesto



Cuadro 26. Características básicas del reactor

Flujo a utilizar (m ³ /h)	0.1
Volumen (m ³)	218.00
Altura (m)	6.95
Diámetro (m)	6.32
Tipo de reactor	STR

Figura 27. Diagrama del reactor en la fase de oligomerización



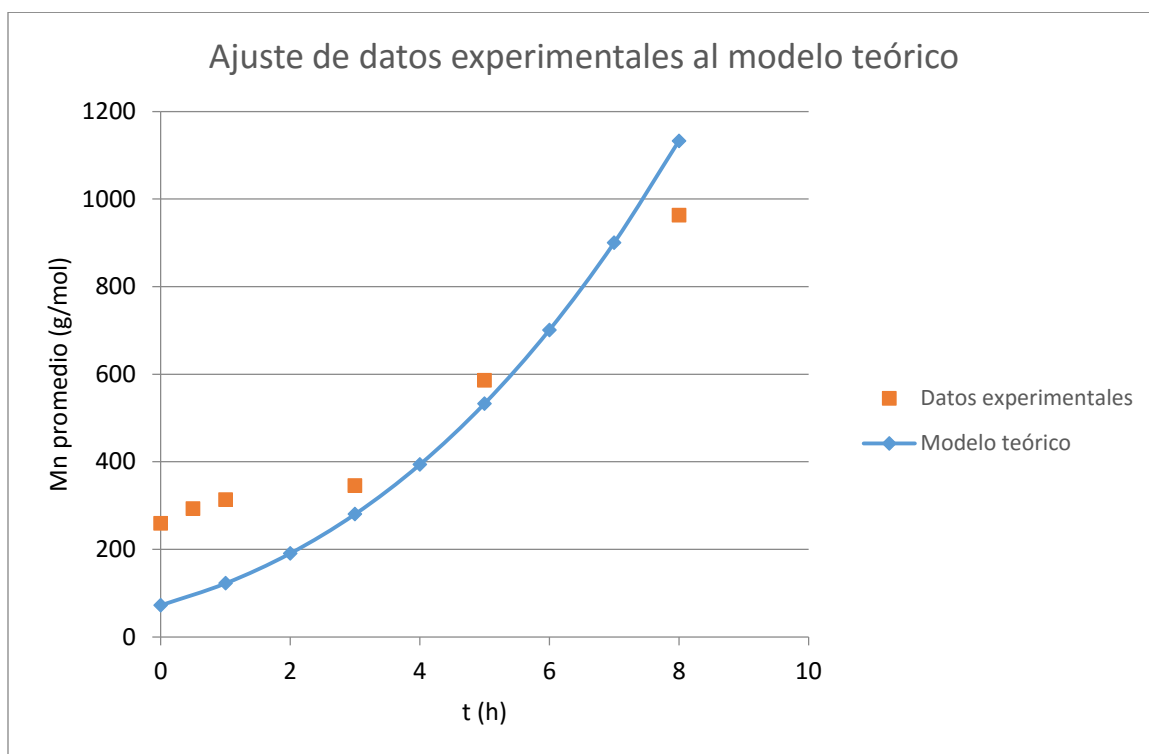
C. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

Cuadro 27. Resultados de la expresión de la velocidad de reacción para los datos experimentales

Cinética de polimerización	
Concentración catalizador	$0.0309 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (1% v/v)
Orden de reacción (n)	1.12
Constante cinética (k)	$11.226 \frac{\text{L}^{1.12}}{\text{mol}^{1.12} \text{ h}}$
Modelo propuesto de cinética de reacción	$-r_{\text{COOH}} = k C_{\text{cat}} C_{\text{COOH}}^{1.12}$
Expresión de la cinética de reacción	$-r_{\text{COOH}} = 11.226 \frac{\text{L}^{1.12}}{\text{mol}^{1.12} \text{ h}} * 0.0309 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * C_{\text{COOH}}^{1.12}$

*Modelo obtenido para operar reactores a 170°C y 0.53 atm de vacío. Ver cálculo 13 en Anexo B. para la determinación del modelo cinético.

Figura 28. Ajuste de datos experimentales al modelo teórico determinado



*Mn es el peso molecular promedio del polímero. Ver cálculos 9 y 18 en Anexo B. para la elaboración de la gráfica.

Cuadro 28. Resultados del dimensionamiento del primer reactor para una configuración en serie

Dimensionamiento del reactor 1	
Volumen del reactor	0.796 m ³
Diámetro del reactor	1.004 m
Altura del reactor	1.205 m
Espacio-tiempo (τ)	6.136 h

Cuadro 29. Resultados del dimensionamiento del segundo reactor para una configuración en serie

Dimensionamiento del reactor 2	
Volumen del reactor	2.435 m ³
Diámetro del reactor	1.458 m
Altura del reactor	1.750 m
Espacio-tiempo (τ)	18.77 h

Cuadro 30. Resultados del dimensionamiento del tercer reactor para una configuración en serie

Dimensionamiento del reactor 3	
Volumen del reactor	7.223 m ³
Diámetro del reactor	2.095 m
Altura del reactor	2.514 m
Espacio-tiempo (τ)	55.68 h

Cuadro 31. Resultados del sistema de agitación del primer reactor para una configuración en serie

Sistema de agitación del reactor 1	
Tipo de agitador	Cinta helicoidal doble
Diámetro del agitador	0.954 m
Ancho de la hélice	0.0954 m
Velocidad del agitador	60 rpm
Potencia del motor del agitador	28.402 kW

Cuadro 32. Resultados del sistema de agitación del segundo reactor para una configuración en serie

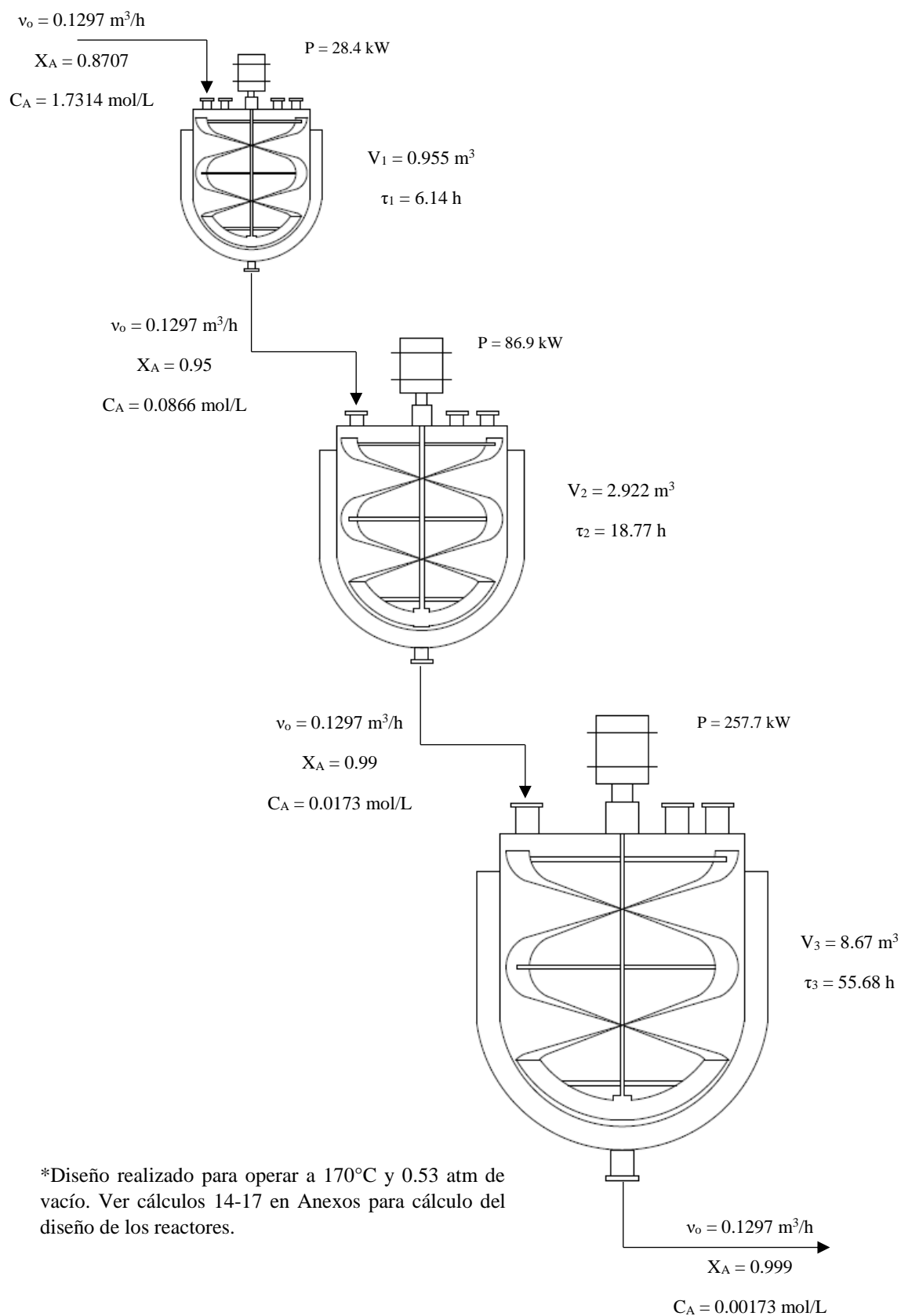
Sistema de agitación del reactor 2	
Tipo de agitador	Cinta helicoidal doble
Diámetro del agitador	1.385 m
Ancho de la hélice	0.138 m
Velocidad del agitador	60 rpm
Potencia del motor del agitador	86.893 kW

Cuadro 33. Resultados del sistema de agitación del tercer reactor para una configuración en serie

Sistema de agitación del reactor 3	
Tipo de agitador	Cinta helicoidal doble
Diámetro del agitador	1.990 m
Ancho de la hélice	0.199 m
Velocidad del agitador	60 rpm
Potencia del motor del agitador	257.731 kW

*Ver cálculos 14-17 en Anexos para el cálculo de las dimensiones y sistemas de agitación.

Figura 29. Diseño del sistema de reactores de polimerización en serie



B. POLIMERIZACIÓN VARIANDO TEMPERATURA

Cuadro 34. Resultados de la cinética experimental para la polimerización de oligómeros a 190 °C

Orden de reacción, n	1.8
Constante cinética, k (L^{0.8}/mol^{0.8}h)	0.0208
Ecuación de velocidad de reacción	$r = 0.3005 * e^{-\frac{1237.04}{T}} * C_A^{1.8}$
Espacio – tiempo, τ (h)	118.98

Cuadro 35. Parámetros de diseño del reactor para la polimerización

Parámetro	Valor
Temperatura (° C)	190
Volumen (m ³)	13.62
Agitador	Helicoidal
Agitación (rpm)	100
Potencia agitador (kW)	180

Figura 30. Dimensiones del reactor para la polimerización

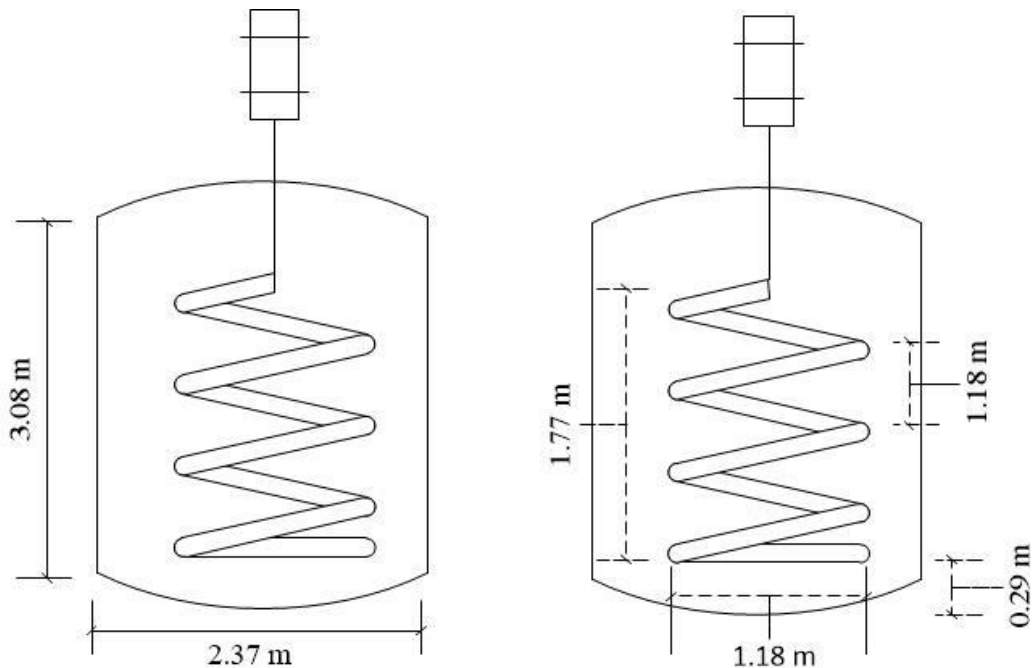
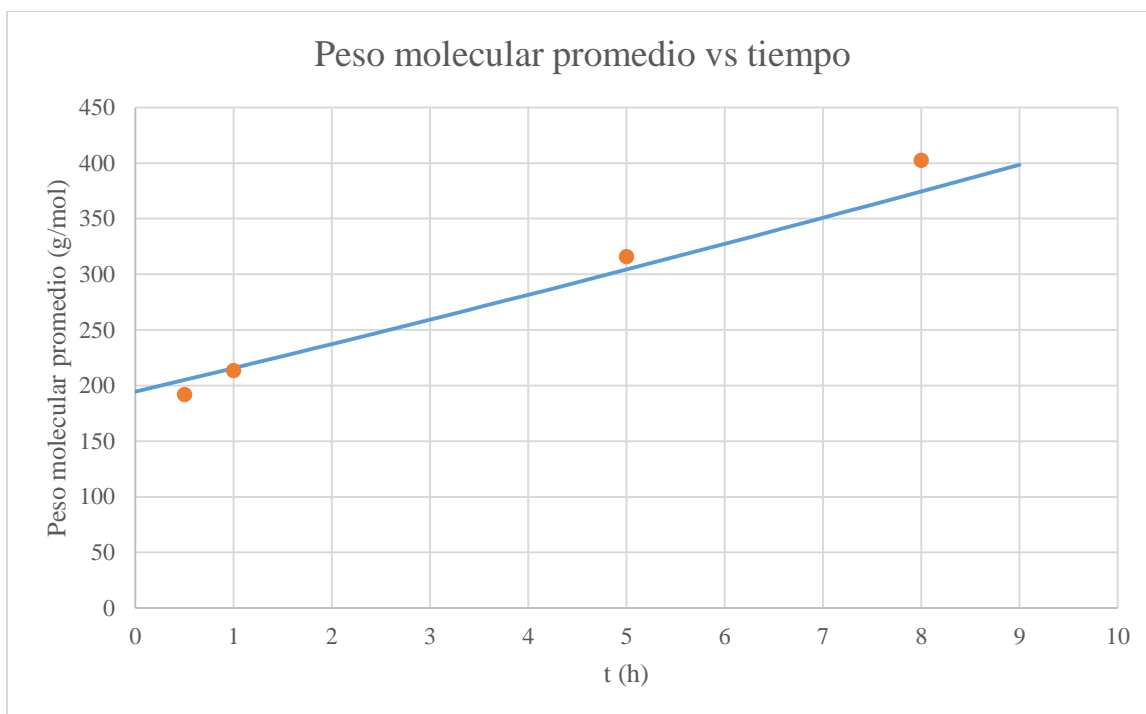


Figura 31. Ajuste del modelo cinético



Utilizando los datos para la temperatura de 190 °C se ajustó el modelo cinético encontrado a los pesos moleculares promedio y así observar si se ajusta.

VIII. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO

En esta sección se presenta la explicación de los resultados experimentales de la fermentación ácido láctica por lotes de suero lácteo, utilizando *L. casei* inoculado en caldo BHI, haciendo énfasis en distintos efectos que sufrió la fermentación. Los estudios que se llevaron a cabo incluyen la caracterización del lactosuero, temperatura del proceso de fermentación, pH de los medios de cultivo, pH de la fermentación, concentración inicial de lactosa y la bioconversión de la lactosa en el ácido láctico.

Las pruebas se hicieron en triplicado para el suero desproteínizado usando cambios de temperatura. El proceso de la fermentación fue evaluado de acuerdo a los valores de productividad de conversión de lactosa en ácido láctico. En general, en la sección de resultados se presentó los valores para todas las fermentaciones llevadas a cabo principalmente los valores de productividad más alta en la evaluación.

El suero lácteo usado se recibió de una industria productora de lácteos, del prensado de los quesos. El suero utilizado fue producido y recibido el mismo día, transportado de la planta al Laboratorio de Operaciones en refrigeración, en donde se procedió a almacenarlo a 4°C.

La caracterización del suero lácteo se llevó a cabo por distintos métodos individuales para poder evaluar cada propiedad del mismo. Se evaluó el pH, la concentración de lactosa, grado de acidez, grasa y porcentaje de proteínas. Los experimentos fueron trabajados en sextuplicado y se analizaron por la determinación de la desviación estándar y la media. La determinación del porcentaje de proteínas fue muy importante, debido a que era necesario determinar el grado de proteínas presente para la posterior desproteínización con los diferentes métodos ya especificados.

El método utilizado para la determinación de las proteínas se basó en el método de Sorensen-Walker, el cual corresponde a una valoración ácido base como etapa inicial para neutralizar los ácidos presentes y que no afecten en la formación del complejo –amino el cual representa las proteínas que se encuentran presentes en el suero dando como resultado una valoración incorrecta. La adición del formaldehído forma el complejo con las proteínas liberando los ácidos carboxilos los cuales se titulan y da como resultado el porcentaje de proteínas presentes.

El suero recibido presentó un porcentaje de $6.81 \pm 0.20\%$ m/v de proteínas, que proceden directamente del proceso de obtención del suero, el cual se realiza en el prensado de los quesos. En base al proceso de elaboración de quesos, la caseína no precipita completamente y se retiene cierta cantidad en el suero lácteo. También en el suero se encuentran las proteínas solubles, lactoglobulinas y lactoalbuminas. El porcentaje de proteínas presente en el suero se considera dentro de los parámetros estándar según la norma del Codex Alimentarius STAN 289-1995, en la cual se establece que el rango para el suero es de 5.0 a 10.0% m/v ya que fue de $6.81 \pm 0.20\%$.

Para la determinación de grasas se utilizó el método de Gerber, el cual consiste en separar los glóbulos de grasa aun presentes en el suero. En el proceso de elaboración del queso se hace el descremado para retirar el exceso de grasa, por lo que el porcentaje esperado en el suero regularmente no es alto. El porcentaje obtenido de grasa para el suero utilizado fue de $0.3 \pm 0.1\%$ m/v. Según la norma del Codex STAN 289-1995 el porcentaje de grasa no debe exceder el 2.0%, por lo que el suero recibido en cuanto a grasa se encontraba en el rango estándar. Que el suero no tuviera grasa fue un factor importante ya que confirmó que era necesario el desgrasado previo a la fermentación.

La determinación de la acidez del suero fue muy importante, ya que permitiría conocer la cantidad inicial de ácido láctico en el suero. El suero que se solicitó fue suero dulce, es decir que la concentración de ácido láctico debiera ser mínimo para evitar que la cepa del cultivo muriera debido a la acidez de un suero que tuviera un pH bajo. La determinación de la acidez se llevó a cabo por medio de una valoración ácido base en la cual se utilizó NaOH a una concentración de 0.1 N, para realizar las pruebas de determinación. El resultado obtenido fue de 22.73 ± 0.46 °Dornic lo cual es equivalente a una concentración de ácido láctico de 0.222 ± 0.001 g/L de suero utilizado. Esta determinación se vio respaldada con la medición de pH del suero, ya que el resultado fue de 6.524 ± 0.001 , demostrando que se trabajó con un suero de tipo dulce según los parámetros de la norma Codex Alimentarius STAN 289-1995 (suero lácteo dulce debe tener un pH mayor a 6.0, un porcentaje de ácido láctico mayor a 0.16%, y un porcentaje de lactosa de 65%).

Para la determinación de lactosa en el suero se utilizó cromatografía líquida de alta precisión. La determinación de la lactosa es muy importante, debido a que determina el grado de sustrato disponible para que el microorganismo produzca el ácido láctico. Antes de inyectar el suero en el cromatógrafo, se realizó un tratamiento para eliminar la fase orgánica como proteínas y grasa y dejar solamente los azúcares presentes en la solución. Se utilizaron los reactivos de Carrez que consisten en hexacianoferrato(II) de potasio trihidrato ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) y sulfato de cinc heptahidrato ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). El resultado obtenido de la concentración de lactosa en el suero fue 129.42 ± 0.05 g/L de suero lo cual es bajo en comparación de la norma estándar para suero dulce (mínimo 65% de lactosa), y por esta razón que se procedió a suplementar con lactosa y sulfato de amonio. Es necesario realizar la suplementación debido a que el lactosuero en el proceso de desproteización se pierde aminoácidos esenciales, que son vitales en la nutrición de la cepa del microorganismo, lo cual ayuda a la fermentación ácido láctica.

1. DESPROTEINIZACIÓN DEL SUERO LÁCTEO. En la fermentación, las proteínas actúan como interferentes, debido a que algunas de ellas pueden ser metabolizadas por las bacterias. Por lo tanto, se procedió a evaluar la eliminación de las proteínas, principalmente las no solubles, como la caseína. Existen distintos métodos para remover las proteínas, casi todos son métodos de carácter físico. Debido a que el suero contiene aun un porcentaje menor al 10% de caseína, la cual se encuentra en equilibrio, fue necesario realizar un tratamiento que las desnaturalizara para posibilitar la separación por medios físicos. Esto se realizó en dos etapas, usando métodos químicos y métodos físicos.

Para esto, se evaluaron tres métodos para eliminar las proteínas, los cuales fueron adición de FeCl_3 , adición de AlCl_3 y el método por cambio de temperatura. Los métodos por adición de los reactivos requirieron de un proceso de elevación de la temperatura para poder adicionar los reactivos, esto debido a que con el calor las proteínas se desnaturalizan y facilita el proceso de precipitación. La eliminación de las proteínas del medio en las que precipitaron se eliminaron mediante centrifugación y filtrado al vacío para eliminar todas las proteínas que precipitaron después de cada tratamiento. La principal diferencia entre el método con adición de AlCl_3 y FeCl_3 es la concentración empleada del aditivo, ya que para el FeCl_3 la concentración fue mayor. Otra diferencia fundamental fue la disminución del pH y la eficiencia del desproteinizado.

Cuando se adicionó el FeCl_3 la solución se tornó de color marrón, debido a la reacción de hidrólisis que ocurre entre el cloruro de hierro y el agua presente en el suero, además de causar una reacción exotérmica. La disolución del FeCl_3 tiende a acidificar el medio en una forma extrema debido a la asociación de los iones Cl^- con el agua formando HCl . De los métodos utilizados, este fue el disminuyó aproximadamente el 30% de las proteínas determinadas en el suero, pero en condiciones extremas para el suero, transformándolo en inútil para el proceso de fermentación debido al pH que fue de 1.885 ± 0.001 . En condiciones muy ácidas el *Lactobacillus casei*, no se desarrolla. Es importante mencionar que el *Lactobacillus casei* requiere de nutrientes tal como el hierro, si se neutraliza la solución se podría obtener una matriz con medio rico en minerales para la microorganismo.

Cuando se realizó el tratamiento con la adición de AlCl_3 , los resultados fueron más controlados. El AlCl_3 es un compuesto anfótero, es decir que puede actuar tanto como una base así como un ácido de Lewis. Esta característica es muy importante para la interacción con el suero, ya que en este caso el aluminio reaccionó con el agua enlazándose a los oxidrilos liberando protones y por consiguiente formando hidróxido de aluminio mientras que los aniones de Cl^- reaccionaron muy poco con el agua, esto se comprobó por medio del pH de la solución el cual fue de 4.593 ± 0.001 . Esta es la principal diferencia entre el método de FeCl_3 y AlCl_3 , al igual que la disminución del porcentaje de proteínas que fue del 37%.

En cuanto al tratamiento por diferencia de temperatura, se observó que la reducción del porcentaje de proteínas fue de aproximadamente el 50% de las proteínas totales, consolidándose como el método más efectivo para la fermentación en cuanto a eliminación de proteínas. El proceso se llevó a cabo por medio del calentamiento a 70°C y durante 4 horas y luego proceder a enfriar a 20°C repentinamente. Este proceso se llevó a cabo tres veces para lograr la máxima precipitación de las proteínas. El pH de esta solución fue de 6.524 ± 0.001 el cual no sufrió ningún cambio con el suero original, por lo que puede decirse que el método por medio de tratamiento térmico no tenía ninguna repercusión en las características fisicoquímicas originales del suero.

2. ACTIVACIÓN DEL MICROORGANISMO. El *Lactobacillus casei* es un microorganismo muy adaptable a distintas condiciones, ya que sus requerimientos de nutrientes y temperatura no son muy exigentes. El microorganismo se activó en caldo nutritivo, el cual es un caldo de crecimiento de amplio espectro durante 48 horas, posteriormente, se trasladó el cultivo concentrado a caldo BHI y a agua peptonada para hacer el recuento en agar PCA. Se utilizó el caldo BHI debido a que contiene características muy parecidas al Caldo

MRS, con respecto a su composición. Se realizaron diluciones en un rango de la más concentrada 10⁹ hasta la concentración de 10¹. En las placas que se contaron fueron en las diluciones 10⁶ y 10⁵ para las cuales se obtuvo una cantidad de células viables en promedio de 2.6×10^7 y 2.6×10^6 , lo cual es una cantidad bastante considerable para realizar el proceso de fermentación.

Para la comprobación del desarrollo de la bacteria, se utilizó el Agar M 17 según Terzaghi, el cual es estrictamente para bacterias ácido lácticas y para el *L. casei* presenta un crecimiento bastante bueno. El resultado de este inóculo fue positivo.

3. EFECTO DEL pH EN EL CRECIMIENTO DEL MICROORGANISMO. Se evaluó el pH de los distintos medios utilizados para el crecimiento del *L. casei*, así como el desarrollo de la fermentación con los distintos sueros que fueron desproteinizados usando diferentes reactivos. En cuanto a la evaluación del crecimiento del *L. casei* en pH cercanos al neutro se obtuvo un crecimiento positivo tal como se observa en el Agar PCA y el M17 según Terzaghi que presentan un pH de 7, en cuanto al caldo nutritivo que es pH 6.8 y el caldo BHI que es pH 7.4 que presentaron un crecimiento positivo.

En cuanto a los procesos de fermentación con variación de pH, se observó que para un pH muy ácido tal como el del suero que fue desproteinado con FeCl₃, el pH de esta solución fue de 1.885 ± 0.001 y el resultado de la bioconversión de lactosa en ácido láctico fue de 0%, a diferencia que en el suplemento con AlCl₃ que tenía un pH de 4.593 ± 0.001 en el cual existió la conversión de lactosa en ácido láctico por lo que en una solución de acidez media la bacteria se adapta para sobrevivir.

4. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL CRECIMIENTO DEL MICROORGANISMO. La incubación del *L. Casei*, se realizó a diferentes temperaturas, debido a la utilización de diferentes medios de cultivo. Cuando se realizó la activación del microorganismo se realizó una temperatura de 31°C, en los cuales el crecimiento de la bacteria fue positivo. Cuando se realizó el conteo en placa con agar PCA se incubó la bacteria a 37 °C, presentando resultados positivos en cuanto al crecimiento y desarrollo en el caldo BHI.

Durante la fermentación, la temperatura se controló en un rango de 40 a 43 °C por 48 horas lo cual no impidió el desarrollo de la fermentación, permitiendo que el microorganismo se produjera ácido láctico llevando a cabo la fermentación de la lactosa. Se varió también la temperatura para almacenar el inóculo el cual fue a 3°C antes de utilizar la bacteria en la fermentación, confirmando que la bacteria se desarrolla de buena forma en un intervalo de 30 a 40°C para su reproducción y actividad metabólica.

5. FERMENTACIÓN DE LACTOSUERO DESPROTEINIZADO. El lactosuero se pasteurizó antes de añadir el inóculo del microorganismo. La pasteurización del suero es una etapa vital antes de la fermentación, ya que se pretende eliminar la mayor concentración de microorganismos el suero pudiera tener. Esto es necesario para que no existe una competitividad por los nutrientes en el suero entre el *Lactobacillus casei* y algún otro microorganismo que pudiera ser un interferente y evitar la transformación de la lactosa en el ácido láctico.

Luego, se procedió a añadir los suplementos lactosa y sulfato de amonio correspondientes para cada experimento que se llevó a cabo. Las concentraciones agregadas al suero se calcularon de acuerdo al suplemento usado. Estos se listan en el cuadro de descripción de suplementos en la metodología de este proyecto, Cuadro No. 12. Se puede mencionar que el suplemento 1 es el menor en concentración de lactosa, el 2 es intermedio y el 3 es la máxima concentración. El ácido láctico se determinó usando cromatografía líquida de alta presión, en la cual se inyectaron las muestras previamente diluidas 1:5 en agua.

La conversión esperada de ácido láctico se determinó calculando la concentración de lactosa transformada en ácido láctico resultado de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof. La lactosa se descompone en un mol de glucosa y uno de galactosa mediante la acción enzimática y posteriormente la transformación de la glucosa en ácido láctico.

Las pruebas se realizaron por cada método de desproteización y suplementado de las tres formas ya mencionadas. Como primera prueba se utilizó 1 mL del inoculado de *L. Casei* para observar la conversión inicial de lactosa en el ácido láctico y, posteriormente, en base a los mejores resultados se procedió a utilizar una mayor cantidad de inoculado para observar los resultados. Se suplementó con lactosa debido a que el suero obtenido tenía una baja concentración inicial de lactosa, por lo que se decidió estandarizar la lactosa del suero a un suero dulce. Las bacterias necesitan de una fuente de nitrógeno para poder sobrevivir, es por esta razón que también se adiciona el sulfato de amonio en proporción a la cantidad de lactosa a suplementar. La adición extra de lactosa en el estudio se puede justificar en base a que el suero obtenido no tenía una concentración estándar de lactosa, por lo que por motivos de estandarización a un suero dulce y que la bacteria tuviera la suficiente cantidad de azúcares para fermentar, se suplementó.

En cuanto a la decisión del número de pruebas a realizar, se observó una diferencia entre los métodos de desproteización. Se seleccionaron los métodos que presentaron mejor porcentaje de bioconversión para realizar una nueva prueba aumentando la cantidad de células inoculadas. En el caso del tratamiento térmico se contaba con un buen número de pruebas, ya que fue el método más efectivo para la reducción de proteínas.

Para el método de FeCl_3 se suplementó con la lactosa y sulfato de amonio en los tres métodos propuestos en la metodología. Debido a las condiciones extremas mencionadas en cuanto a la acidez del suero, este no permitió el desarrollo de *L. Casei* y por lo tanto, la no producción de ácido láctico por la inminente muerte del microorganismo. Esto se reflejó al momento de realizar la determinación de bioconversión de ácido láctico. Es por esta razón que se decidió no continuar con este método de desproteización.

Para el AlCl_3 se obtuvo resultados de conversión para los tres suplementos con lactosa y sulfato de amonio. Para las primeras pruebas con 1 mL de inoculado de *L. Casei*, se observó para el primer suplemento una conversión del 12%, para el suplemento 2 de 5% y para el suplemento 3 del 2%. Las pruebas fueron repetidas con el mismo método de desproteización y utilizando los suplementos 1 y 2 los cuales proporcionaron los mejores resultados en cuanto a la conversión. Se utilizó 3 mL inoculado en las siguientes pruebas, para las cuales los resultados mejoraron significativamente, para el suplemento 1 se obtuvo un porcentaje de 19% y para

el suplemento 2 de 12%. Esto se debió a la disponibilidad del sustrato y la cantidad de bacterias vivas capaces de metabolizar la lactosa para transformarla en ácido láctico. Se comprobó que la producción de ácido láctico mejoró debido a que al incremento de células viables, posiblemente las bacterias en la primera prueba murieran antes de alcanzar a aprovechar completamente el sustrato presente en el suero, muriendo por la caída del pH debido a la producción del ácido.

Para el suero desproteínizado por el método térmico se llevó a cabo varias pruebas con 1 mL de inoculado de *L. casei*. Para el suplemento 1 se logró una conversión del 4%, para el suplemento 2 la conversión fue del 5% y para el suplemento 3 del 2% aproximadamente. Al igual que en el método de $AlCl_3$, se eligieron los suplementos 1 y 2 para proceder a agregar 3 mL de inoculado del microorganismo. Los resultados de la conversión en la segunda prueba mejoraron considerablemente obteniendo la mayor producción de ácido láctico global del proceso, ya que para el suplemento 1 fue del 19% y para el suplemento 2 fue de 26%. Se comprobó de igual forma la mejoría en la producción de ácido láctico en 48 horas debido al incremento de células viables que puedan procesar la cantidad de lactosa que se está suplementando.

Para el suplemento 3 se tenía una concentración de lactosa de 34.2 g/L de suero lácteo, lo cual es una concentración relativamente alta, se observó un porcentaje de producción de ácido láctico muy bajo, debido a la sobre saturación de sustrato en el medio. Los azúcares enlazan el agua, no permitió la libre movilidad y aprovechamiento de los nutrientes por las bacterias, llevándolas a un poco producción del ácido láctico. Se observó el mismo comportamiento en el método de $AlCl_3$ y lactosuero desproteínizado por cambio de temperatura.

B. OLIGOMERIZACIÓN

El objetivo de esta parte del trabajo fue el encontrar un modelo cinético que defina el comportamiento de la reacción de oligomerización al cambiar la temperatura y la concentración de ácido láctico en la reacción. Para esto fue necesario armar un sistema cerrado con una atmósfera de N_2 mientras el ácido láctico llegaba a la temperatura deseada para la reacción. Luego, se hizo vacío para ayudar a la obtención del agua de reacción, resultante de la acción del catalizador para formar el enlace entre las unidades repetitivas.

Esta masa de agua obtenida se tradujo a moles de ácido láctico, según la reacción uno a uno, y posteriormente a concentración de sitios activos, el principal parámetro del modelo de reacción que se estudió. Sin embargo, debido a que el ácido láctico está ligeramente diluido en agua y a la humedad que absorbe mientras no se está utilizando, es necesario tomar en cuenta esta agua y restarla a la masa de agua obtenida de la reacción, ya que así se garantiza que los resultados son producto únicamente de la oligomerización.

El modelo cinético determinado para la oligomerización, indica que, a una mayor temperatura, la velocidad de reacción es mayor, suponiendo que la concentración de sitios activos es constante. Sin embargo, como se puede observar en los resultados, esto no implica un mejor rendimiento de la reacción, ya que lo que se buscaba en este tipo de producción, era obtener un mayor peso molecular final, para utilizar el oligómero obtenido en una reacción de polimerización.

Por esta razón, se analizó el peso molecular de los oligómeros obtenidos a diferentes temperaturas durante la reacción. Se puede observar en la Figura 26 que, a pesar de mantener las condiciones constantes en todas las reacciones, el comportamiento del peso molecular es diferente. Esto pudo deberse a que también es necesario evaluar la energía de activación, la cual marca el comportamiento de la reacción cuando inicia.

Para analizar la energía de activación, se revisaron los tiempos a diferentes temperaturas, donde se tiene una conversión o peso molecular similar. Con esto, se obtuvo una energía de activación de 2,616.60 kJ/mol. Esta fue de gran magnitud, posiblemente porque se calculó a partir de los datos de las primeras horas de la reacción, que es donde se obtiene una mayor conversión, o donde el cambio de peso molecular es más grande.

El cambio más drástico del peso molecular promedio en las primeras horas se puede observar en la reacción a 160°C. Sin embargo, el valor obtenido al completar la reacción en las ocho horas, como se suele realizar, se puede observar que fue menor al obtenido a 150°C, pero mayor al obtenido con una temperatura mayor como 170°C. Esto demuestra que una temperatura mayor no implica un mayor cambio en un menor tiempo, y que esto pueda ahorrar tiempo de oligomerización.

Estos resultados son útiles cuando se desea encontrar una temperatura mínima para obtener un peso molecular máximo, demostrando que la temperatura ideal para un tiempo de reacción menor es de 150°C, ya que esta obtiene un oligómero de mayor peso molecular en menos tiempo que las otras temperaturas.

Por esta razón, se decidió estudiar la cinética de la reacción a la temperatura de 150°C, ya que esta es la que proporciona los datos para la mayor producción posible. Además, como se puede observar en la gráfica del peso molecular, Figura 26, este llega a un máximo valor, el cual no se muestra en las reacciones a otras temperaturas.

Otro factor que influyó en la decisión del análisis, es el comportamiento del peso molecular en el tiempo. A la temperatura de 140°C, el peso molecular aumenta radicalmente hasta llegar a las 5 horas de reacción. Posterior a este, el cambio del peso molecular es casi constante. Esto implica que aunque se siga reaccionando para llegar a propiedades específicas del oligómero, será ineficiente ya que se estará consumiendo recursos durante un largo período de tiempo, con un resultado menor al deseado o de poca variación.

Debido a que la temperatura es un parámetro influyente en esta reacción, se utilizó temperaturas mayores a 150°C para evaluar si al aumentar la temperatura se obtiene un peso molecular más alto, en menor tiempo. En el caso de los 160°C, se obtuvo el mismo comportamiento que para las temperaturas mayores. Sin embargo, a pesar de tener un cambio significativo de peso, en el mismo intervalo de tiempo se obtuvo un resultado final menor. A 170°C, a pesar de tener un cambio mucho mayor a lo largo del tiempo que en las otras temperaturas, el peso molecular sigue siendo menor.

Sin embargo, no se puede concluir que el peso molecular siempre será menor cuando la temperatura es diferente a 150°C, ya que cuando el oligómero al llegar a un peso molecular determinado, a altas temperaturas, empieza a degradarse, es decir, se revierte el proceso de oligomerización. Por ello, es posible que el oligómero

haya llegado a un peso molecular máximo a las temperaturas de 160°C y 170°C y, debido a la cantidad limitada de mediciones, este máximo y la disminución no se puede apreciar.

Los datos experimentales obtenidos a 150 °C fueron los que mejor se adaptaron al modelo propuesto. Esto pudo observarse en el cálculo de la cinética de los diferentes datos, ya que este era el más cercano a un orden de reacción 4.11, a diferencia de las otras temperaturas que se ajustaban más a un orden 0. No se tomó el orden de reacción 0, ya que esto implicaría que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de sitios activos o ácidos carboxílicos en el ácido láctico usado. La concentración de ácidos carboxílicos es vital en la producción del oligómero, ya que ahí es donde se realiza el enlace con la unidad repetitiva para alargar la cadena del polímero y que este tenga las propiedades deseadas.

Otro posible argumento para demostrar la adaptación del modelo a los datos es la gráfica mostrada en la Figura 27, en la cual los puntos azules son los pesos moleculares obtenidos experimentalmente, y la curva roja representa los pesos moleculares obtenidos a 150°C, con el modelo encontrado. Este modelo podría ser más exacto al realizar una mayor cantidad de reacciones, tomando datos en intervalos de tiempo menores, para apreciar mejor los cambios de peso molecular, y encontrar un modelo que se ajuste a ellos.

Con el modelo obtenido, se procedió a calcular el volumen del reactor, ya que este modelo estudia la temperatura a la que se obtiene un mejor resultado. Este sería por lotes o “batch”, ya que para seleccionar otro tipo, se necesita un estudio más extenso por el cambio que se debe tener de la atmósfera de nitrógeno mientras el ácido láctico llega a la temperatura deseada.

La velocidad de reacción que se utilizó para el cálculo del reactor fue 150°C y con la conversión más alta obtenida, al tiempo de reacción de 8 horas. Esto con el objetivo de calcular el reactor con el que se obtendría el polímero de mayor peso molecular y se garantizaría una mejor conversión y aprovechamiento del ácido láctico.

Para el cálculo del reactor se asumió un flujo de 0.1 m³/s de alimentación. Esto resultó en un reactor de 347,539.50 m³. Tomando como volumen total de 350,000.00 m³, tomando en cuenta el sobredimensionamiento necesario, y una relación de altura-diámetro de 1 a 1.1, se obtiene un reactor de 74.0 m de diámetro y 81.39 m de altura. Considerando las dimensiones del sistema utilizado para realizar las reacciones, con relación al volumen de ácido láctico utilizado de 50 mL, se considera que es un resultado razonable.

C. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

En esta parte del estudio, se utilizó el método con un catalizador para aumentar la velocidad de reacción. El proceso de producción del poli (ácido láctico) se analizó experimentalmente a escala laboratorio con el fin de conocer la velocidad de reacción y las mejores condiciones de operación, para obtener un polímero aceptable en la industria.

Las pruebas experimentales se realizaron en un sistema con los elementos necesarios para producir el polímero y obtener datos confiables para los cálculos posteriores. El sistema constó de un reactor donde se llevó a cabo la reacción a partir de oligómeros de ácido láctico, un medio de calentamiento constante, un sistema de presión de vacío constante, una atmósfera inerte dentro del reactor y un condensador para la extracción del agua evaporada, subproducto de la reacción. Para obtener los datos experimentales se utilizó un kit de destilación de laboratorio, ya que este posee los elementos necesarios descritos anteriormente. Como reactor se utilizó un balón de tres bocas, con el fin de que tuviera la capacidad de extraer el agua evaporada, introducir un gas inerte y medir la temperatura al mismo tiempo.

El medio de calentamiento que se utilizó fue una estufa y un recipiente con arena para introducir el reactor, ya que este no podía estar en contacto directo con la estufa por la forma del balón y porque era necesario tener una mayor área de contacto para la adecuada y uniforme transferencia de calor hacia la mezcla reactiva. La arena se utilizó como medio de calentamiento porque la reacción de polimerización se da a altas temperaturas, por lo que era necesario un medio que soportara estas temperaturas sin llegar al punto de ebullición o que cambiaran sus características físicas.

La mezcla reactiva se mantuvo a una temperatura constante durante la reacción, para obtener datos de la cinética que describieran adecuadamente al modelo; además, si no se cuenta con un sistema isotérmico habría variaciones en el polímero al limitar la velocidad de reacción, lo cual afectaría los resultados y no se tendría un modelo confiable. Por ello, fue necesario colocar un controlador de temperatura conectado a la estufa, midiendo la temperatura de la mezcla. De este modo, el controlador mantuvo la temperatura constante encendiendo y apagando la estufa cuando era necesario. Para mantener una presión de vacío se conectó el sistema a la bomba de vacío usando un kitasato, el cual estaba conectado en el sistema de recuperación de agua evaporada. El kitasato tenía como objetivo recuperar parte del agua que condensaba y evitar que se fuera a la bomba de vacío. La presión dentro del sistema también debía mantenerse constante a lo largo de la reacción, aunque fue necesario aumentarla por lapsos de tiempo para extraer toda el agua posible del sistema.

El ambiente inerte dentro del reactor se logró introduciendo un flujo pequeño de N₂ al inicio de la reacción, para desplazar el oxígeno del reactor y evitar que se oxidara el polímero. El condensador utilizado era parte del kit de destilación, en el cual se dejó fluir agua a lo largo de la reacción para enfriar el vapor de agua y que condensara cayendo en el balón de recuperación de condensados. Además del condensador, como el vapor estaba a muy alta temperatura, fue necesario el uso de shocks térmicos a lo largo del sistema para enfriar todo el vapor posible que no lograra condensar en el condensador principal. Para ello se colocó hielo alrededor del balón de recuperación de condensados, alrededor de la manguera que iba hacia el kitasato y alrededor del kitasato, para lograr que la bomba de vacío succionara la menor cantidad de agua posible y tener datos confiables.

La extracción del agua evaporada que se obtuvo como subproducto de la reacción de polimerización de poli(ácido láctico) fue importante, porque al retirarla del sistema se desplazaba el equilibrio hacia la formación del polímero. Si el agua se queda en la mezcla reactiva no se formará el polímero, ya que el agua estaría rompiendo

los enlaces formados por la polimerización y el polímero formado se estaría despolimerizando. Aunque se esté retirando el agua del sistema, el cambio del volumen de la mezcla reactiva se puede suponer despreciable, ya que varía muy poco con el tiempo. Por lo tanto, al hacer los cálculos se toma el volumen constante a lo largo del tiempo.

Respecto a las condiciones de operación experimentales, se decidió hacer una revisión bibliográfica y basarse en las condiciones a las cuales se obtuvieron polímeros con los mayores pesos moleculares promedio. En el caso de la temperatura, como se observa en los antecedentes, se demostró que la reacción de polimerización por policondensación directa se realizaba a 170 °C, obteniendo pesos moleculares considerables como aptos para la industria. Además, en otras fuentes se demostró que a mayores temperaturas el polímero puede comenzar a degradarse. Por ello, se eligió trabajar a una temperatura constante de 170 °C en la fase de polimerización.

La presión de vacío no se utilizó de acuerdo a la literatura, ya que la bomba de vacío utilizada tenía su propio rango de operación. Así, se decidió hacer pruebas experimentales para determinar la presión a la cual la mezcla reactiva no era succionada por la bomba y que retirara la mayor cantidad de agua posible. Por lo tanto, se utilizó una presión de vacío de 0.53 atm; sin embargo, fue necesario aumentar la presión cada determinado intervalo de tiempo para que continuara la reacción extrayendo agua hasta el final, ya que con el paso del tiempo la remoción de agua es más complicada, porque cada vez hay menos grupos funcionales disponibles para reaccionar y formar un nuevo enlace para aumentar la cadena del polímero.

Otro factor importante considerado fue el tiempo de reacción, el cual se definió según las condiciones de operación. Este también se eligió de acuerdo a las referencias bibliográficas, ya que algunos autores realizaron sus pruebas con un tiempo mayor de 24 h y otros de 6-8 h según sus condiciones de operación. Por ello, se eligió realizar las pruebas experimentales en 8 h, ya que a ese tiempo y a la temperatura elegida se obtienen polímeros con pesos moleculares aceptables.

Un factor de gran importancia en este estudio fue el tipo de catalizador y la concentración del mismo. Se decidió utilizar catalizador en esta fase porque este ayuda a disminuir la energía de activación y, por consiguiente, aumentar la velocidad para lograr polímeros de pesos moleculares promedio considerables en menos tiempo y con una temperatura menor. Como catalizador se usó octoato de estaño porque es el más utilizado para producir poli (ácido láctico) y porque se obtienen altas velocidades de reacción, es soluble en el monómero y produce altos pesos moleculares según el método utilizado. Se encontró en la literatura que la concentración de catalizador empleada para la formación de PLA es alrededor de 1% v/v respecto al oligómero. A partir de ese valor se decidió analizar la concentración desde 0.5% v/v hasta una concentración de 1.5% v/v para evaluar el efecto de la cantidad de catalizador en el polímero resultante.

Para la obtención de los datos experimentales se realizaron pruebas a diferentes concentraciones de catalizador y a diferentes tiempos. La concentración de catalizador se evaluó en 0.5%, 0.75%, 1%, 1.25% y 1.5% v/v y los tiempos de reacción se evaluaron en 0.5, 1, 3, 5 y 8 h para analizar toda la extensión de la

reacción. Se hicieron todas las pruebas de distintos tiempos desde el inicio de la reacción para evitar cambios en el producto al sacar la muestra para obtener datos, teniendo un total de veinticinco pruebas experimentales. En este estudio se evaluaron tres métodos para obtener los datos experimentales para determinar cuál es el mejor para definir un modelo cinético de reacción confiable. Los primeros dos métodos se basaron en la medición del agua condensada que se retira del sistema, con el fin de encontrar los moles de grupos funcionales que reaccionaron en el tiempo y con estos encontrar la concentración de grupos funcionales para determinar el modelo cinético.

El primero consistió en medir directamente la masa del agua condensada que fue retirada del sistema y el segundo consistió en medir la masa del oligómero inicial y el polímero final para estimar la cantidad de agua que fue retirada del sistema. Los dos se diferencian en que uno es más exacto que el otro, ya que el segundo método toma en cuenta toda el agua que pudo haber sido succionada por la bomba de vacío. El tercer método consistió en medir los protones que hay en los polímeros finales por medio de un análisis de H-RMN, con el objetivo de determinar cómo fue cambiando el polímero con el tiempo. A pesar de que los H-RMN únicamente miden los protones en los carbonos, como se puede observar en la sección de Antecedentes y en las gráficas 32-58 en Anexos, los picos ubicados entre 4.5 y 6 ppm representan las cantidades relativas del protón del carbono al cual está unido el ácido carboxílico del ácido láctico o polímero. Por ello, se consideró que la altura de ese pico graficado representa el grupo OH del ácido carboxílico. De esta manera, conociendo la altura de los picos graficados del ácido láctico y de los polímeros se puede obtener la conversión de oligómero a polímero en el tiempo.

La base de los cálculos consistió en que el grupo OH de una molécula de ácido láctico ataca el grupo OH del ácido carboxílico de otra molécula de ácido láctico provocando que desprenda una molécula de agua y que se forme un enlace éster entre los ácidos lácticos. Con esto, se considera que para un mol de agua que sale de la unión de ácidos lácticos reacciona un mol de ácido carboxílico. Por ello, la base del método experimental para los primeros dos métodos analizados es la medición adecuada de la cantidad de agua retirada del sistema.

Un aspecto importante del polímero obtenido es el peso molecular, ya que este es un indicador de su resistencia y estabilidad para ser usado en diferentes aplicaciones industriales. Comparando los pesos moleculares promedio, el método con el que se puede medir un mayor peso molecular promedio de polímero es el de H-RMN, con un valor de 962.56 g/mol. En cambio, para el método por peso de agua y el método de diferencia de peso se obtuvieron valores máximos de 90.21 y 790.81 g/mol, respectivamente. Por lo tanto, se decidió que el mejor método de medición, tanto por la exactitud como el peso molecular promedio obtenido, fue el método de H-RMN, como se observa en los resultados.

El modelo cinético de reacción se obtuvo por medio de una expresión de velocidad de reacción sencilla, de la forma $-r_A = kC_{cat}C_A^n$. Se utilizó esta expresión sencilla debido a que no se toman en cuenta reacciones colaterales, tampoco se tomó en cuenta que la reacción es reversible y además, no se toma en cuenta el cambio de la viscosidad con el tiempo.

Para la obtención del modelo cinético de reacción de la polimerización de PLA, se usó el método integral debido a la cantidad de puntos experimentales con los que se contaba, ya que este método es bastante exacto si se tienen por lo menos cinco puntos. En cambio, el método diferencial requiere por lo menos veinte puntos experimentales para tener una buena aproximación y el método de fracción de vida también requiere varios puntos. Para el método analizado se eligió la concentración de catalizador a la cual se obtuvo el mayor peso molecular promedio a las 8 h de reacción, ya que esto es un indicador de la efectividad que tiene la concentración de catalizador en la reacción. Luego, se inició proponiendo una expresión de la velocidad de reacción de orden uno, que es el modelo más sencillo que se puede proponer, multiplicada por la concentración de catalizador, que es constante en el tiempo. A partir de esa expresión de la velocidad de reacción, se integró y se linealizó la expresión resultante para graficar en el eje x el tiempo y en el eje y el logaritmo natural de la concentración de ácido carboxílico.

Con este método gráfico se obtuvo la constante cinética usando la pendiente y el orden de reacción ya se conoce porque se definió desde el inicio en la expresión propuesta. Sin embargo, se analizaron las expresiones para otros órdenes de reacción para verificar el modelo al cual se aproximaban más los datos experimentales y al cual se ajustaban más los datos al modelo teórico. Con estos análisis, por el método de H-RMN se obtuvo un modelo cinético de reacción de orden 1.12 con una constante cinética de $11.226 \frac{\text{L}^{1.12}}{\text{mol}^{1.12} \text{ h}}$ a una concentración de catalizador de 1% v/v.

La variación de los valores obtenidos por los distintos métodos se debe grandemente al método experimental de toma de datos, ya que el método de peso de agua directo es más inexacto por la succión de agua por parte de la bomba de vacío. Además, solamente se cuantificó la cantidad de agua en el balón de condensados y en el kitasato, no se tomó en cuenta el agua que quedaba en las otras partes del sistema. En el método de diferencia de pesos se tiene un error significativo en la toma de datos, porque para pesar el polímero era necesario verificar que la parte interna del balón tuviera una atmósfera inerte en todo momento, ya que si le entraba oxígeno al momento de sacarlo de la arena, era probable que el polímero comenzara a degradarse. Además, se está considerando que únicamente salió agua del sistema y no ácido láctico, lo cual sí se dio experimentalmente demostrándose con el olor del agua extraída. Sin embargo, el método por H-RMN es el más exacto porque no influye la medición de datos experimentales, sino únicamente las condiciones de operación a lo largo de cada prueba.

Analizando el valor del peso molecular obtenido en el polímero final, se puede observar que es un valor pequeño para considerar el polímero apto para la industria, ya que un polímero adecuado de bajo peso molecular se encuentra aproximadamente en el orden de 103 para poder ser utilizado en la industria.

Teóricamente, un peso molecular bajo de PLA se encuentra alrededor de 7600 g/mol para ser utilizado comercialmente. La causa de la obtención de un polímero de muy bajo peso molecular se debe a problemas de transferencia de masa dentro del reactor, ya que el agua evaporada en el sistema pudo regresar al reactor y

romper las cadenas formadas de polímero, provocando que se despolimerizara y bajara el valor del peso molecular.

Este problema viene acompañado por el sistema de vacío utilizado, ya que la bomba utilizada tenía un límite de vacío y era necesaria una presión mayor para extraer toda el agua del sistema y así aumentar el peso molecular. Esta causa también provoca que la reacción sea más lenta, disminuyendo la velocidad de reacción. Esto se puede observar en la constante cinética del modelo, ya que tomando en cuenta la concentración de catalizador se obtiene una constante baja $\left(11.226 \frac{\text{L}^{1.12}}{\text{mol}^{1.12} \text{ h}} * 0.0309 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0.3467 \frac{\text{L}^{0.12}}{\text{mol}^{0.12} \text{ h}}\right)$, demostrando que la reacción es lenta y que el producto se obtiene en un tiempo considerablemente grande, aumentando los costos de operación. Esto también afecta el efecto del catalizador en la mezcla reactiva, porque no estaría actuando adecuadamente al estar desplazando el equilibrio de la reacción hacia la separación de las moléculas de ácido láctico por medio del retorno del agua que se extrae del sistema. Por ello también se obtiene un peso molecular bajo.

En cuanto a la concentración de catalizador, se observó que se obtuvo un peso molecular más alto por el método de H-RMN con una concentración de catalizador de 1% v/v, lo cual indica que sí es mejor utilizar esta concentración para producir PLA como se indicó en los antecedentes. Además, se dedujo que se obtienen mayores pesos moleculares promedio usando una concentración de catalizador igual o menor a 1% v/v, ya que según los datos experimentales a concentraciones mayores el peso molecular tiende a disminuir, lo que puede indicar que a altas concentraciones de catalizador el polímero comienza a degradarse.

Para el dimensionamiento del reactor a utilizar en una producción industrial de poli (ácido láctico), se basaron los cálculos en un reactor de tipo CSTR, ya que los volúmenes de reacción son grandes y sería complicado mantener las condiciones constantes en un reactor por lotes. Además, en este tipo de reactor se tiene una mezcla homogénea por su estado estacionario y se pueden controlar mejor las condiciones de operación; también se sabe que la composición de la mezcla reactiva es la misma en todos los puntos del reactor, dando un producto con la misma composición. Se excluye completamente un reactor PFR debido a que la reacción requiere de la remoción de agua como subproducto y esto es muy complicado en este tipo de reactor. Se decidió un reactor CSTR también por el hecho de que permite trabajar en continuo por largos periodos de tiempo, disminuyendo las paradas en planta por llenado del reactor, tiempo de reacción, vaciado y limpieza del reactor, etc. Esto ayuda a disminuir en parte los costos, porque se evitan los costos de limpieza y arranques continuos que requieren un alto consumo de energía al esperar a que el tanque llegue a la temperatura deseada varias veces.

En cuanto a las dimensiones de los reactores, se utilizó una relación estándar de diámetro:alto de 1:1 para diseñar un tanque cilíndrico con el volumen obtenido por el espacio-tiempo y el flujo de operación, y luego, se hizo una corrección para agregar un 20% más de altura para que el agua se evapore y salga del reactor. Además, se hizo una corrección para que el tanque tenga un fondo esférico para asegurar que la mezcla permanezca

homogénea a lo largo de la reacción asegurando que no haya esquinas donde no se agite bien la mezcla reactiva. Con estos análisis, se obtuvo un volumen para un solo reactor de 102.97 m³.

El volumen obtenido es muy grande, por lo que sería difícil operar un reactor de ese tamaño en la industria. Por ello, se decidió diseñar reactores CSTR en serie para bajar el volumen, ya que esta configuración tiene la particularidad que disminuye el volumen de los reactores para obtener la misma conversión. Como el método elegido para tomar los datos experimentales fue por H-RMN, la configuración en serie se diseñó para ese modelo cinético de reacción, con el fin de obtener un polímero de 72,063.4 g/mol a una conversión del 99.9%. Como se puede observar en los resultados, la configuración resultó ser de tres reactores en serie con un volumen variable entre cada uno, dando un valor total de 12.55 m³.

Este diseño permite llegar a la conversión deseada en un menor tiempo a comparación de un solo reactor de 102.97 m³, como se mencionó anteriormente, ya que el tiempo de producción para un solo reactor es de 793.8 h y para los tres reactores en serie es de 80.6 h en total. Esta disminución del volumen y del tiempo de producción para una configuración de reactores en serie, se debe a que la conversión a la que se desea llegar se divide en el número de reactores que se colocarán, de modo que para cada reactor el cambio en la conversión es menor a que si se tuviera un solo reactor y por lo tanto, se requiere un menor volumen. Al disminuir el volumen el tiempo de producción también disminuye, porque al tener un volumen menor las partículas tardarán poco tiempo en encontrarse entre sí y reaccionarán rápido. En la salida de cada reactor se tiene una concentración menor de grupos funcionales para reaccionar, por lo tanto, después del primer reactor se aumenta el volumen de cada reactor ya que se requiere más tiempo para que las partículas se encuentren al tener una concentración menor. Sin embargo, se obtiene un volumen total menor a comparación de un solo reactor.

A pesar de que el modelo fue obtenido a partir de datos experimentales en los cuales se llegó a un valor máximo de peso molecular de 962.56 g/mol, los reactores diseñados sí tienen la capacidad de llegar a pesos moleculares mayores, ya que los datos experimentales fueron obtenidos hasta ocho horas de reacción y la serie de CSTR's trabajan hasta 80.6 h, por lo que a mayor tiempo se obtienen más largos de cadena. Al aumentar la cantidad de reactores en serie disminuye más el volumen total, sin embargo, se debe considerar el tema económico analizando la cantidad de reactores que cumplan con la conversión requerida teniendo un equilibrio con el costo de los servicios auxiliares de cada reactor, el costo de fabricación de los reactores según el tamaño y el costo de operación de cada uno. En este estudio no se evaluó la parte económica, por lo que se decidió el número de reactores según el tamaño de cada reactor, analizando que fueran aceptables en una industria.

Del análisis anterior, se puede establecer que un solo reactor no es factible debido a que el volumen es muy grande requiriendo de un mayor tiempo de producción, aumentando costos de operación y fabricación. Con una serie de reactores se disminuye el volumen total, disminuyendo el costo de fabricación, sin embargo, se requieren más equipos auxiliares. Por lo tanto, es necesario un equilibrio entre el costo de servicios auxiliares y el tiempo de producción. Es por ello que no se eligieron más de tres reactores en serie, ya que aunque se disminuía el volumen, se requerían más equipos auxiliares y operar y automatizar más reactores es más complicado. Además, los volúmenes de los tres reactores obtenidos son más aceptables para la industria.

El sistema de agitación de cada reactor es importante, ya que esto ayuda a mantener homogénea la mezcla reactiva y, ayuda a propiciar la salida del agua evaporada que se obtiene como subproducto y ayuda a mejorar la transferencia de calor a toda la mezcla. Las dimensiones del sistema de agitación se diseñaron de acuerdo a relaciones estándar de la literatura y la potencia del agitador se calculó de acuerdo al diámetro del reactor, la viscosidad de la mezcla reactiva y la velocidad del agitador. En este caso, se decidió utilizar un agitador de cinta helicoidal, ya que la viscosidad de la mezcla es de 628.56 Pa·s y este tipo de agitador es adecuado para viscosidades arriba de 20 Pa·s.

Para calcular la potencia del agitador se utilizó el número de potencia del tipo de agitador elegido, por lo que la potencia calculada es específica para el agitador seleccionado. En este caso, la potencia del agitador aumenta con el volumen de cada reactor, siendo la potencia de cada agitador de 28.4, 86.9 y 257.7 kW. Este sistema de agitación es adecuado para el sistema, ya que el polímero va aumentando de viscosidad con el tiempo y es necesario que toda la mezcla esté homogénea, para lo cual el agitador de cinta helicoidal está hecho específicamente, ya que este tipo de agitador se encuentra cerca al diámetro del tanque y funciona eficientemente para viscosidades altas. Comparando entre un solo reactor y los tres reactores en serie, se puede observar que las potencias de los reactores en serie son más aceptables industrialmente, ya que sí se pueden utilizar motores con esas potencias. Sin embargo, para un solo reactor se requiere de una potencia mucho mayor, aumentando los costos por el motor y por el tamaño del agitador que se requiere.

D. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA TEMPERATURA

En el presente trabajo se realizó la determinación de un modelo cinético que expresa la variación de la velocidad de reacción respecto al tiempo a diferentes temperaturas para la producción de poliácido láctico. Se determinaron también los parámetros básicos para el diseño de un reactor que lleve a cabo la polimerización de PLA a las mejores condiciones encontradas durante la experimentación. El método utilizado para la elaboración del polímero fue la policondensación de ácido láctico grado industrial, manteniendo constantes las condiciones de presión y temperatura. Adicional a esto se añadió un 1% de catalizador de octoato de estaño.

El sistema a escala laboratorio se preparó para contener los elementos necesarios para llevar a cabo la reacción de polimerización. El medio de calentamiento utilizado fue un recipiente con arena que aumentaba su temperatura con una estufa conectada a un controlador de temperatura. Usando este controlador se pudo fijar la temperatura a la que se quería llevar a cabo la reacción, y así evitar tanto una constante atención a la reacción como aumentos muy elevados. En el sistema también se buscó generar y mantener constante una presión de vacío a lo largo de toda la reacción. Al inicio de la reacción de polimerización, es muy importante el desplazamiento del oxígeno para poder evitar la oxidación del ácido láctico, para esto se propició una corriente de nitrógeno para promover una atmósfera inerte.

Otro punto de suma importancia en el sistema es la remoción adecuada del agua así como un almacenamiento de la misma, que permita su cuantificación. Esta agua generada se produce en cada unión que se da en cada uno de los sitios activos de COOH en la molécula, la remoción efectiva permite que se desplace el equilibrio hacia la formación del polímero. El peso molecular promedio obtenido de cada polímero se verá influenciado por esta agua removida, tanto por su relación con la concentración de sitios activos en la reacción como por su influencia en el rompimiento de los enlaces formados durante la polimerización que se está llevando a cabo. Es vital contar con un buen sistema de enfriamiento que permita la condensación del agua y así obtener tanto una mayor conversión como cuantificación para la elaboración de la velocidad de reacción en función de la concentración de sitios activos durante la reacción.

El reactor utilizado a escala laboratorio fue un reactor intermitente ya que las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en tiempos determinados y posterior a este tiempo se retiró el producto obtenido. Para la obtención de los datos necesarios para la elaboración de la cinética se realizó la reacción a diferentes tiempos, estos fueron 0.5, 1, 3, 5 y 8 horas. Posteriormente, como ya se mencionó con anterioridad, se cuantificó la masa molar de agua producida cuya relación es uno a uno con los moles de sitios activos presentes. Esto se debe a que al darse la unión de dos moléculas de ácido láctico se libera una molécula de agua como resultado. Una vez obtenidos estos moles, tomando en cuenta los moles iniciales en el ácido láctico fue posible obtener la conversión a lo largo de la reacción en cada tiempo y a cada temperatura.

El comportamiento esperado en la gráfica de conversión contra tiempo fue un aumento de la concentración conforme incrementó el tiempo de reacción. En la Figura No.12 puede observarse que este comportamiento no se siguió completamente a lo largo de los tiempos de reacción establecidos. La temperatura de 160 °C muestra el comportamiento esperado únicamente en el rango de tiempo de 1 a 5 horas, para las temperaturas de 170 °C y 180 °C mostraron este comportamiento se obtuvo para un rango de tiempo de 3 a 8 horas. Por último, la temperatura de 190 °C mostró un buen comportamiento en la mayoría de tiempos, únicamente en el tiempo de 3 horas no. Debido a esto se trabajó únicamente en el rango en el que se daba el comportamiento esperado lo cual provocó que los datos experimentales se redujeran significativamente.

Una de las condiciones vitales para la operación del reactor utilizado experimentalmente es el medio de calentamiento ya que esto influye altamente en la obtención de los datos experimentales. Este debe operarse de forma isotérmica para que los datos expresen de forma apropiada un modelo en dependencia de la temperatura y la concentración de sitios activos. La reacción de polimerización de ácido láctico es considerada una reacción endotérmica por lo que un mal control del calor suministrado tiende a causar grandes diferencias en los datos experimentales, por consiguiente limitando la velocidad a la que se lleva la reacción. En este caso, si se asume que se está trabajando isotérmicamente el modelo no sería el adecuado para variación de la velocidad de reacción en dependencia de la temperatura.

Se utilizó el método integral, descrito en el marco teórico, para la determinación de la ecuación de velocidad de reacción en donde se realizó la linealización utilizando logaritmos que proporcionan una relación lineal entre la concentración, la concentración inicial y el volumen en el tiempo. La temperatura a la que se obtuvo una

mayor conversión y, por consiguiente, un mejor peso molecular promedio fue 170 °C. Debido a la falta de datos, y al comportamiento del cálculo de la cinética a estas condiciones, se trabajó con 190 °C. Usando el método integral se obtuvo la gráfica que proporciona la ecuación de la recta necesaria para la determinación del orden de reacción y la constante cinética de velocidad. Así, se obtuvo un orden de reacción de 1.8 y una constante cinética de $0.0208 \text{ L}^{0.8}/\text{mol}^{0.8}\text{h}$.

El orden de reacción obtenido se ve influenciado por diferentes causas, una de las principales es la presión de vacío que se genera al momento de la reacción, y si esta se mantiene constante. La presión de vacío también influye altamente en remoción de agua y la transferencia de masa en la reacción, mantener esta presión constante permite obtener un polímero más lineal ya que se evita la formación de ramificaciones en la molécula, ayudando a tener un mejor producto.

Se debe tomar en cuenta que para la obtención de los datos experimentales de la cinética de reacción se llevaron a cabo polimerizaciones a diferentes tiempos y temperaturas. Debido a la necesidad de contar con oligómeros previos para la polimerización y el tiempo de reacción de cada temperatura, estas se llevaron a cabo en diferentes días. Es muy importante el mantener constantes las condiciones en cada uno de esos días, por lo ya antes mencionado, lo cual en cierto momento resultó una complicación.

El reactor más adecuado para la reacción de polimerización es uno de tipo CSTR, esto porque el volumen a trabajar es bastante alto, utilizar un reactor intermitente puede resultar bastante complicado en cuanto al control de las condiciones y manejo del polímero. Un reactor PFR se descarta completamente ya que un flujo muy turbulento complicaría enormemente la remoción de agua del sistema, lo cual evita la formación del polímero. Utilizar un reactor CSTR permite un trabajo continuo y se adecua correctamente al tiempo que sea necesario mantener la reacción lo cual minimiza varias pérdidas en la planta. Parar la producción tendría altas implicaciones, sobre todo porque se produce un enfriamiento lo que cambia las propiedades del polímero y dificulta la limpieza del reactor. Un enfriamiento causa también que se deba proporcionar nuevamente energía para alcanzar la temperatura deseada, esto implica también un costo en la producción.

IX. CONCLUSIONES

A. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO

Se determinó que el lactosuero procedente de la industria de queso, es una materia prima viable para la producción de ácido láctico usando el proceso de fermentación por *Lactobacillus casei* en las siguientes condiciones: pH 6.524, rango de temperatura de 40 a 43°C, tiempo de 48 horas, para un grado de conversión del 26% de lactosa en ácido láctico.

Se comprobó el efecto del pH y temperatura sobre el crecimiento del *Lactobacillus casei*, estableciendo un pH de mayor crecimiento de 6.5 a 7.4 de los evaluados y se desarrolla a un pH de 4.5 y no se desarrolla a un pH muy ácido. En cuanto temperatura un rango de mayor crecimiento de 37 a 43°C.

Se demostró que el método más eficiente para la desproteización del suero fue el método por cambio de temperatura con una reducción aproximada del 50%, seguido por el método por AlCl₃ con 37% y por último el método por FeCl₃ con un 30% de reducción, además de mencionar que el método por tratamiento térmico es más económico que los otros métodos.

La mayor bioconversión de lactosa a ácido láctico se llevó a cabo con el suplemento 2 (lactosa: 9.38 g/L y sulfato de amonio: 5 g/L) logrando un 26% de conversión utilizando el método de desproteización por cambio de temperatura y un 19% por el método de AlCl₃ suplemento 1 (lactosa: 1.28 g/L y sulfato de amonio: 2.62 g/L)

Se determinó que el aumento de un factor por tres de células viables añadidas al suero, mejoraron significativamente la producción de ácido láctico, aumentando aproximadamente un 50% de la producción original.

B. OLIGOMERIZACIÓN

Al estudiar la cinética de la reacción de oligomerización, se determinó que la temperatura menor a la que se obtiene un peso molecular alto de 557.2567 g/mol, es de 150°C, manteniendo un vacío de 30 cmH₂O.

Para llevar a cabo esta reacción, es necesario un reactor por lotes de 6.32 m de diámetro y 6.95 m de altura, con un flujo de 0.1 m³/h. Esto demostró que al utilizar temperaturas más altas, no se pueden garantizar mejores resultados, y obtenerlos a un tiempo menor de reacción.

El modelo obtenido tiene un orden de reacción de 4.11, el cual se ajusta a los datos experimentales obtenidos a la temperatura previamente mencionada. Con este modelo, se puede ver que para llevar a cabo la reacción, se necesita una energía de activación alta, debido a la alta conversión que se tiene al inicio de la reacción.

C. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

Fue posible determinar un modelo cinético de reacción para la polimerización de poli (ácido láctico) que es adecuado y confiable, ya que se ajustan los datos experimentales al modelo teórico.

La expresión del modelo cinético de reacción se logró obtener para los datos experimentales con un orden de reacción 1.12 y con una constante cinética de reacción de $11.226 \frac{L^{1.12}}{mol^{1.12} h}$, siendo la expresión cinética de la reacción $-r_{COOH} = 11.226 \frac{L^{1.12}}{mol^{1.12} h} * 0.0308 \frac{mol}{L} * C_{COOH}^{1.12}$.

Se obtuvo mayores pesos moleculares utilizando una concentración de catalizador de 1% v/v a las condiciones analizadas experimentalmente, por lo que se puede establecer esta concentración de catalizador para ser utilizada en la polimerización de poli (ácido láctico).

El tipo de reactor a utilizar para la fase de polimerización con una concentración de catalizador de 1% v/v es de tipo CSTR, en una configuración de tres reactores en serie. Los reactores tienen un volumen total de 12.55 m³ y un tiempo de residencia total de 80.6 h, utilizando un agitador de cinta helicoidal.

D. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA TEMPERATURA

Se obtuvo un modelo cinético adecuado que permite predecir el comportamiento de la reacción de polimerización de poli (ácido láctico) respecto a la temperatura.

La ecuación de la variación de velocidad de reacción respecto a la temperatura obtenida con datos experimentales para la reacción de polimerización de poliácido láctico, utilizando octoato de estaño como catalizador, resultó de orden 1.8 con una constante de $0.0208 L^{0.8}/mol^{0.8}h$.

El tipo de reactor a utilizar para la polimerización de poliácido láctico es un STR con una temperatura de 190 °C y un tiempo de residencia de 118.97 h.

Con una producción estimada de 0.1 m³/h, el reactor CSTR a utilizar es de 13.62 m³, con un diámetro de 2.37 m, una altura de 3.08 m y una agitación de 100 rpm. La potencia requerida es de 180 kW.

X. RECOMENDACIONES

- Utilizar diferentes cepas de *Lactobacillus* para evaluar la eficiencia de cada cepa en la producción del ácido láctico, ya que esto permitiría una comparación entre diferentes microorganismos y garantizaría una elección adecuada para realizar una propuesta a la industria. En el caso de *Rhizopus oryzae*, requiere mucho control aerobio, lo cual dificulta el proceso de fermentación, aunque produce mayor cantidad de ácido láctico.
- Realizar un estudio comparando las eficiencias entre ambas cepas, y evaluar cuál es la más efectiva y bajo qué condiciones se desarrolla de mejor forma.
- Realizar un estudio basado en la extracción del ácido láctico del medio de la fermentación para poder utilizarlo en la producción de oligómeros de PLA y posteriormente el polímero. Esto se podría llevar a cabo por medio de la utilización de suero ácido.
- Para el proceso de desproteínización por medio de FeCl_3 se recomienda neutralizar el pH y efectuar la filtración de las proteínas precipitadas, ya que el *Lactobacillus casei* presenta una particularidad de ser un acarreador de iones de hierro en la producción de péptidos bioactivos que se pueden utilizar en otros procesos que no están relacionados directamente a la producción de ácido láctico mediante la fermentación del suero.
- Realizar un estudio para determinar el efecto que pudiera causar realizar una microfiltración de las proteínas previo a la fermentación, para verificar si existe alguna interferencia clara en cuanto a la concentración de proteínas presentes en el medio. La microfiltración podría ayudar a la recuperación de las proteínas solubles las cuales son de alto nivel nutricional y son requeridas en la industria alimentaria. La extracción de estas proteínas puede aumentar la rentabilidad del proyecto.
- Controlar el pH de la fermentación para evitar la caída del mismo y que las bacterias mueran.
- Comprobar con el uso de Agar-MRS que también es un agar selectivo solamente para *Lactobacillus* certificado.
- Experimentar usando la modificación de la concentración de lactosa y sulfato de amonio cercanas a los valores suplementados en este estudio para observar el efecto de la sobre suplementación de sustrato y la poca suplementación.

- Realizar un mayor número de mediciones a distintos tiempos, para tener un mejor análisis de la cinética de la reacción, y determinar los parámetros más adecuados para la producción del oligómero de ácido láctico. Debido a la importancia de la masa de agua obtenida en la reacción, es recomendable analizar la influencia que tiene el vacío en la reacción, para encontrar un nivel donde se obtengan mejores resultados.
- Elaborar un tamizaje de catalizadores para determinar cuáles son los más adecuados para la polimerización de poli (ácido láctico) y que aumenten el peso molecular de los polímeros finales.
- Realizar un estudio en el que se evalúen mezclas de catalizadores en la fase de polimerización, para determinar el efecto que tiene en la velocidad de reacción y en el peso molecular de polímero obtenido.
- Utilizar la bomba de generación de vacío únicamente para suministrar el sistema donde se lleva a cabo la reacción, para evitar un cambio en la presión, y que las condiciones se mantengan y pueda asumirse una misma velocidad de reacción en todos los tiempos de reacción.
- Hacer un estudio para determinar el efecto de la presión de vacío al peso molecular obtenido en el polímero final.
- Evaluar las condiciones de operación a las cuales se logra una menor transferencia de masa de agua hacia el reactor para evitar la despolimerización del polímero y obtener un peso molecular mayor.
- Analizar las reacciones colaterales que se dan a la reacción de polimerización a partir de las reacciones que degradan el grupo alcohol (como la formación de éter), para tomarlas en cuenta en los cálculos de los reactores y aumentar la exactitud de su diseño.
- Hacer un estudio para determinar el cambio de la viscosidad del poli (ácido láctico) en el tiempo en función del peso molecular, para ser tomado en cuenta en los cálculos del diseño del reactor para la fase de polimerización y cambiar la agitación diseñada.
- Efectuar estudios térmicos de la reacción de polimerización del poli (ácido láctico) para calcular los servicios auxiliares de los reactores necesarios para obtener una conversión de polímero deseada.
- Realizar un análisis de mercado para determinar la cantidad de producción anual real para calcular los reactores específicos de esa producción.

- Hacer un análisis económico para determinar el número de reactores en serie en los que se obtenga un equilibrio entre el costo de fabricación, el costo de los servicios auxiliares y el costo de operación, para obtener una conversión de polímero deseada.
- Realizar un análisis más avanzado para evaluar el efecto de la agitación y sus efectos en el calentamiento, para evitar aumentar el volumen del reactor.
- Realizar un estudio a escala planta piloto a 50 veces la escala laboratorio para determinar si se mantienen constantes las condiciones obtenidas a escala laboratorio y diseñar los reactores respectivos.

XI. BIBLIOGRAFÍA

- ABG. (2013). *Sector Azucarero*. Guatemala.
- Akbari, Z.; Zokaee, F.; Ghomashchi, T.; 2012. Effect of whey pretreatments on lactose Recovery. *International Journal of Food Engineering*. 8 :(3). 1-12.
- Atkins, P. W., & Jones, L. (2006). *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. Ed. Médica Panamericana.
- Autores, V. A.-V. (2008). *Reciclado Y Tratamiento de Residuos*. Editorial UNED.
- Banco Interamericano de Desarrollo. 2005. Estrategia y plan de acción para el fomento de la competitividad del sector lácteo de Guatemala. CONECATASA. 85 pp.
- Berg, J.; L. Stryer; J. Tymoczko. 2008. *Bioquímica*. 4 ed. Ed. Reverté. Barcelona, España. 1026 pp.
- Besednjak, A., Dietrich, A. B., & Upc, U. E. (2009). *Materiales Compuestos*. Univ. Politèc. de Catalunya.
- Bhandari, B.; Burel, B.; 2007. Prediction of lactose crystals present in Supersaturated lactose and whey solutions by measuring the water activity. *International Journal of Food Properties*, 10: 163–171.
- Büyükkileci, A. y Harsa, S. 2004. Batch production of L(+) lactic acid from whey by *Lactobacillus casei* (NRRL B-441). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79: 1036–1040
- Cabildo, V. A.-V. (2008). *Reciclado Y Tratamiento de Residuos*. Editorial UNED.
- Campbell, D., Pethrick, R. A., & White, J. R. (2000). *Polymer Characterization: Physical Techniques, 2nd Edition*. CRC Press.
- Carretero, P. (2011). *Copolímeros poliamida -g- PEG: síntesis, caracterización y aplicación como membranas*. España: Universidad Complutense de Madrid.
- Cheesman, O. (2004). *Environmental Impacts of Sugar Production: The Cultivation and Processing of Sugarcane and Sugar Beet*. CABI.
- Codex Alimentarius. 2003. Norma del Codex para sueros lácteos. Codex STAN 289-1995. 4 pp.
- Espinosa, R. (2012). *Producción de Etanol en Guatemala*. Guatemala: Cengicaña.
- García, C.; Arrazola, G.; Durango, A.; 2010. Producción De Ácido Láctico Por Vía Biotecnológica. *Temas Agrarios*. 15 :(2) 9-26.
- García, C.; Arrazola, G.; Villalba M.; 2013. Producción de ácido láctico de lactosuero suplementado utilizando *Lactobacillus casei*. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 11: (1) 136-143

- Gruber, P., & O'Brien, M. (2005). Polylactides "NatureWorks® PLA". *Biopolymers Online*, 4.
- Happel, J., & Jordan, D. G. (1981). *Economía de los procesos químicos*. Reverte.
- Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Edicions Universitat Barcelona.
- Jiménez Bonilla, P., Sibaja Ballester, M., & Vega-Baudrit, J. (Febrero de 2012). *Síntesis y caracterización de poli(ácido L-láctico) por policondensación directa, obtenido del fermento de desechos agroindustriales de banano (Musa acuminata AAA Variedad Cavendish CULTIVAR Gran naine) en Costa Rica*. Recuperado el 23 de Mayo de 2015, de <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/ABR12/jimenez.pdf>
- Jorba, C. N. Antoni Roca y Jordi. (2012). *Comportamiento mecánico de los materiales. Volumen 1: conceptos fundamentales*. Edicions Universitat Barcelona.
- Kalpakjian, S., Schmid, S. R., & López, U. rev téc F. (2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Educación.
- Keeler, J. (2011). *Understanding NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- Kucharczyk, P., Poljansek, I., & Sedlarik, V. (2012). The effect of various catalyst systems on solid-state polymerization of Poly-(L-lactic acid). *Journal of macromolecular science, Part A: Pure and applied chemistry*(49), 795-805.
- Levenspiel, O. (2013). *Ingeniería de las reacciones químicas* (Tercera ed.). México: Limusa Wiley.
- MAGA. 2015. Despliegado De Permisos De Importación "Simplificados O De Bajo Riesgo De Abril 2015". Consultado en-linea con último acceso 19 de noviembre de 2015. <http://visar.maga.gob.gt/visar/2015/imp/abril15.pdf>
- MAGA. 2015. Despliegado De Permisos De Importación "Simplificados O De Bajo Riesgo De Mayo 2015". Consultado en-linea con último acceso 19 de noviembre de 2015. <http://visar.maga.gob.gt/visar/2015/imp/25-29my.pdf>
- McCabe, W., Smith, J., & Harriot, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. México: McGraw-Hill Interamericana.
- Nosis, C. (2015). *Trade Nosis*. Obtenido de <http://trade.nosis.com/es/Comex/Importacion-Exportacion/Guatemala/plasticos-y-sus-manufacturas/GT/39>

- nova-Institut. (2013). *Bio-based polymers in the world capacities, production and applications: status quo and trends towards 2020*. Alemania: nova-Institut.
- Nudelman, N. (2004). *Química sustentable*. Universidad Nac. del Litoral.
- Panesar, P.; Kennedy, J.; Knill, C.; Kosseva, M. 2010. Production of L(+) Lactic Acid using *Lactobacillus casei* from Whey. *Brazilian archives of Biology and technology*. 53:(1), 219-226
- Perry, R., & Green, D. (2008). *Perry's chemical engineers' handbook* (Octava ed.). Estados Unidos: McGraw Hill.
- Pinzón, J., Martínez, J., Espinosa, A., Narváez, P., & Pérez, A. (2006). *Estudio de la reacción de polimerización de DL- ácido láctico por policondensación directa. Efectos cinéticos*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- ProChile, 2013. Estudio de Mercado Lactosuero en Guatemala. Gobierno de Chile. 22 pp.
- Ren, J. (2010). *Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Beijing: Tsinghua University Press.
- Sanjay R.; Patel, Z.; Panchakshari, V.; 2011. Waste valorization: Recovery of lactose from partially deproteinated whey by using acetone as anti-solvent. *Dairy Sci. & Technology*. 91:(1) 53-63
- Schwach, G., Coudane, J., Engel, R., & Vert, M. (1997). More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 3431-3440.
- Seavy, K. (2008). *Step-Growth Polymerization Process Modeling and Product Design*. John Wiley & Sons, Inc.
- Serna, L.; Rodríguez A.; 2005. Producción Biotecnológica de Ácido Láctico: Estado del Arte. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*. 5:(1) 54-65
- Seymour, R. C. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. España: Reverte.
- Souza, R.; Marcelino, L.; Gimenes, C.; Costa y Carmen M.O. Müller. 2008. Eliminación de Grasas del Suero de Queso para Obtener Proteínas y Lactosa. *Información Tecnológica* 19:(2), 41-50.
- Suárez, L. M. C. (s. f.). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Univ. Nacional de Colombia.
- Teijón, J. M. (2006). *Fundamentos de bioquímica estructural*. Editorial Tebar.

Urribari, L.; Vielma, A.; Paez, G.; Ferrer, Marmol, Z.; Ramones, E. 2004. Producción De Ácido Láctico A Partir De Suero De Leche, Utilizando *Lactobacillus Helveticus* En Cultivo Continuo. Revista Científica FCV-LUZ (4):14 297 – 302

XII. ANEXOS

A. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO

- BALANCE DE MASA DE LACTOSA DEL PROCESO

Figura 32. Balance de masa para fermentación del suero desproteinizado por $AlCl_3$ con el suplemento 1



Cuadro 36. Flujos y concentraciones del balance de masa

Flujo		Concentración (g/L de suero)
A	Suero lácteo	129.42
B	Lactosa	1.28
C	Ácido Láctico	12.742
D	Lactosa sin utilizar	106.49

- Cálculos

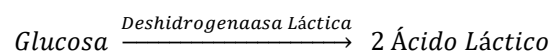
Cálculo 1: Determinación de la lactosa total

$$C_{Lactosa} = 129.42 + 1.28 = 13.07 \text{ g/100 mL}$$

Reacción 1: Conversión de lactosa en glucosa



Reacción 2: Conversión de Glucosa en ácido láctico mediante en glucosa



Cálculo 2: Conversión de lactosa en ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$130.7 \text{ g}_{Lactosa} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{342.30 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{1 \text{ mol de lactosa}} * \frac{2 \text{ mol de ac. lac.}}{1 \text{ mol glucosa}} * \frac{90.08 \text{ g}}{1 \text{ mol ac. lac}}$$

$$= 68.790 \text{ g}_{Ac.Lac./L}$$

Cálculo 3: Conversión del ácido láctico producido comparado con el esperado.

$$\% \text{ Bioconversión} = \frac{12.742 \text{ g}}{68.790 \text{ g}} = 19\%$$

Cálculo 4: Lactosa utilizada para la producción de ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$1.2742 \text{ g}_{Ac.Lac} * \frac{1 \text{ mol ac. lac}}{90.08 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{2 \text{ mol de ac lac}} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{1 \text{ mol glucosa}} * \frac{342.30 \text{ g}}{1 \text{ mol lactosa}}$$

$$= 24.210 \text{ g}_{Lactosa./L}$$

Cálculo 5: Lactosa sin reaccionar

$$= 130.700 \text{ g} - 24.210 \text{ g} = 106.49 \text{ g}_{Lactosa./L}$$

Figura 33. Balance de masa para fermentación del suero desproteinizado por AlCl_3 con el suplemento 2



Cuadro 37. Flujos y concentraciones del balance de masa

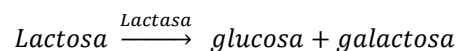
Flujo		Concentración (g/L de suero)
A	Suero lácteo	129.42
B	Lactosa	9.380
C	Ácido láctico	9.096
D	Lactosa sin utilizar	121.518

Cálculos

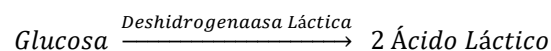
Cálculo 6: Determinación de la lactosa total

$$C_{Lactosa} = 129.42 + 9.380 = 138.8 \text{ g/L}$$

Reacción 1: Conversión de lactosa en glucosa



Reacción 2: Conversión de glucosa en ácido láctico mediante en glucosa



Cálculo 7: Conversión de lactosa en ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$\begin{aligned} 138.8 \text{ g}_{Lactosa} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{342.30 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{1 \text{ mol de lactosa}} * \frac{2 \text{ mol de Ac. Lac.}}{1 \text{ mol glucosa}} * \frac{90.08 \text{ g}}{1 \text{ mol ac. lac}} \\ = 73.053 \text{ g}_{Ac.Lac./L} \end{aligned}$$

Cálculo 8: Conversión del ácido láctico producido comparado con el esperado.

$$\% \text{ Bioconversión} = \frac{9.096 \text{ g}}{73.053 \text{ g}} = 12\%$$

Cálculo 9: Lactosa utilizada para la producción de ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$\begin{aligned} 9.096 \text{ g}_{Ac.Lac} * \frac{1 \text{ mol ac. lac}}{90.08 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{2 \text{ mol de ac lac}} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{1 \text{ mol glucosa}} * \frac{342.30 \text{ g}}{1 \text{ mol lactosa}} \\ = 17.282 \text{ g}_{Lactosa.g/L} \end{aligned}$$

Cálculo 10: Lactosa sin reaccionar

$$= 138.8 \text{ g} - 17.282 \text{ g} = 121.518 \text{ g}_{Lactosa./L}$$

Figura 34. Balance de masa para fermentación del suero desproteinizado por $AlCl_3$ con el suplemento 3

Cuadro 38. Flujos y concentraciones del balance de masa

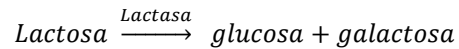
Flujo		Concentración (g/ L de suero)
A	Suero lácteo	129.42
B	Lactosa	21.25
C	Ácido láctico	1.528
D	Lactosa sin utilizar	147.766

Cálculos

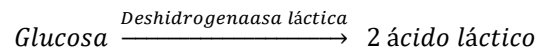
Cálculo 11: Determinación de la lactosa total

$$C_{Lactosa} = 129.42 + 21.25 = 150.67 \text{ g/L}$$

Reacción 1: Conversión de lactosa en glucosa



Reacción 2: Conversión de Glucosa en ácido láctico mediante en glucosa



Cálculo 12: Conversión de lactosa en ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$150.67 \text{ g}_{Lactosa} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{342.30 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{1 \text{ mol de lactosa}} * \frac{2 \text{ mol de ac. lac.}}{1 \text{ mol glucosa}} * \frac{90.08 \text{ g}}{1 \text{ mol ac. lac}}$$

$$= 79.300 \text{ g}_{Ac.Lac./ L}$$

Cálculo 13: Conversión del ácido láctico producido comparado con el esperado.

$$\% \text{ Bioconversión} = \frac{1.528g}{73.053g} = 2\%$$

Cálculo 14: Lactosa utilizada para la producción de ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

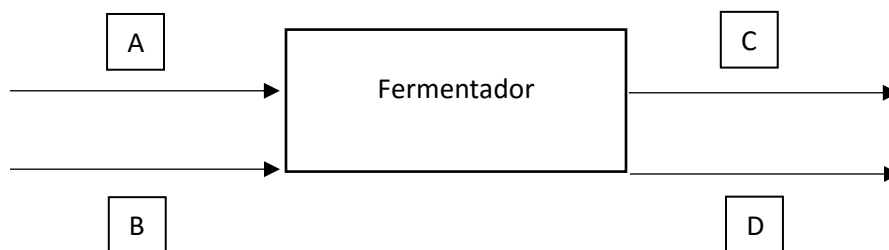
$$1.528 g_{Ac.Lac} * \frac{1 \text{ mol ac. lac}}{90.08g} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{2 \text{ mol de ac lac}} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{1 \text{ mol glucosa}} * \frac{342.30 g}{1 \text{ mol lactosa}}$$

$$= 2.9039 g_{Lactosa./L}$$

Cálculo 15: Lactosa sin reaccionar

$$= 150.67g - 2.9039g = 147.766 g_{Lactosa./L}$$

Figura 35. Balance de masa fermentación del suero desproteínizado por temperatura con el suplemento 1



Cuadro 39. Flujos y concentraciones del balance de masa

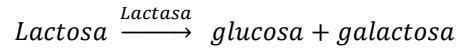
Flujo		Concentración (g/ L de suero)
A	Suero lácteo	129.42
B	Lactosa	1.28
C	Ácido láctico	13.197
D	Lactosa sin utilizar	105.63

Cálculos

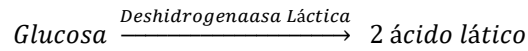
Cálculo 16: Determinación de la lactosa total

$$C_{Lactosa} = 129.42 + 1.28 = 130.7 g/L$$

Reacción 1: Conversión de lactosa en glucosa



Reacción 2: Conversión de Glucosa en ácido láctico mediante en glucosa



Cálculo 17: Conversión de lactosa en ácido láctico esperada por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$130.7 \text{ g}_{\text{Lactosa}} * \frac{1 \text{ mol Lactosa}}{342.30 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{1 \text{ mol de lactosa}} * \frac{2 \text{ mol de Ac. Lac.}}{1 \text{ mol Glucosa}} * \frac{90.08 \text{ g}}{1 \text{ mol Ac. Lac}}$$

$$= 68.790 \text{ g}_{\text{Ac.Lac.}} / L$$

Cálculo 18: Conversión del ácido láctico producido comparado con el esperado.

$$\% \text{ Bioconversión} = \frac{13.197 \text{ g}}{68.790 \text{ g}} = 19\%$$

Cálculo 19: Lactosa utilizada para la producción de ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

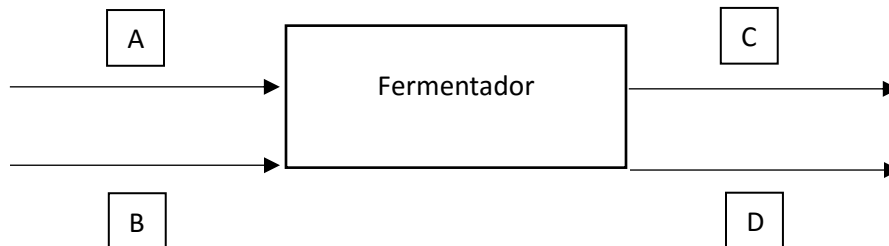
$$13.197 \text{ g}_{\text{Ac.Lac}} * \frac{1 \text{ mol Ac. Lac}}{90.08 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{2 \text{ mol de Ac Lac}} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{1 \text{ mol Glucosa}} * \frac{342.30 \text{ g}}{1 \text{ mol Lactosa}}$$

$$= 25.0735 \text{ g}_{\text{Lactosa.}} / L$$

Cálculo 20: Lactosa sin reaccionar

$$= 130.700 \text{ g} - 25.0735 \text{ g} = 105.63 \text{ g}_{\text{Lactosa.}} / L$$

Figura 36. Balance de masa para fermentación de suero desproteinizado por temperatura con sup. 2



Cuadro 40. Flujos y concentraciones del balance de masa

Flujo		Concentración (g/L de suero)
A	Suero lácteo	129.42
B	Lactosa	9.380
C	Ácido Láctico	19.086
D	Lactosa sin utilizar	102.537

Cálculos

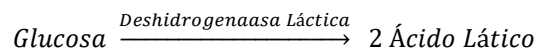
Cálculo 21: Determinación de la lactosa total

$$C_{Lactosa} = 129.42 + 9.380 = 138.8 \text{ g/L}$$

Reacción 1: Conversión de lactosa en glucosa



Reacción 2: Conversión de Glucosa en ácido láctico mediante en glucosa



Cálculo 22: Conversión de lactosa en ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$138.8 \text{ g}_{Lactosa} * \frac{1 \text{ mol Lactosa}}{342.30 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{1 \text{ mol de lactosa}} * \frac{2 \text{ mol de Ac. Lac.}}{1 \text{ mol Glucosa}} * \frac{90.08 \text{ g}}{1 \text{ mol Ac. Lac.}}$$

$$= 73.053 \text{ g}_{Ac.Lac.}/L$$

Cálculo 23: Conversión del ácido láctico producido comparado con el esperado.

$$\% \text{ Bioconversión} = \frac{19.086 \text{ g}}{73.053 \text{ g}} = 26\%$$

Cálculo 24: Lactosa utilizada para la producción de ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

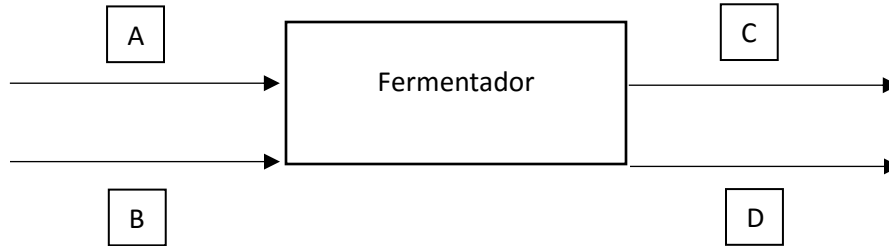
$$19.086 \text{ g}_{Ac.Lac} * \frac{1 \text{ mol Ac. Lac}}{90.08 \text{ g}} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{2 \text{ mol de Ac Lac}} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{1 \text{ mol Glucosa}} * \frac{342.30 \text{ g}}{1 \text{ mol Lactosa}}$$

$$= 36.2629 \text{ g}_{Lactosa.}/L$$

Cálculo 25: Lactosa sin reaccionar

$$= 138.8g - 36.2629g = 102.537 g_{Lactosa./L}$$

Figura 37. Balance de masa para fermentación de suero desproteínizado por temperatura con el sup. 3



Cuadro 41. Flujos y concentraciones del balance de masa

Flujo		Concentración (g/ L de suero)
A	Suero lácteo	129.42
B	Lactosa	21.25
C	Ácido Láctico	1.561
D	Lactosa sin utilizar	147.794

Cálculos

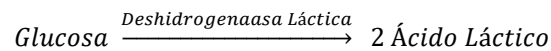
Cálculo 26: Determinación de la lactosa total

$$C_{Lactosa} = 129.42 + 21.25 = 150.67 g/L$$

Reacción 1: Conversión de lactosa en glucosa



Reacción 2: Conversión de Glucosa en ácido láctico mediante en glucosa



Cálculo 27: Conversión de lactosa en ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$150.67 g_{Lactosa} * \frac{1 \text{ mol Lactosa}}{342.30 g} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{1 \text{ mol de lactosa}} * \frac{2 \text{ mol de Ac. Lac.}}{1 \text{ mol Glucosa}} * \frac{90.08 g}{1 \text{ mol Ac. Lac}}$$

$$= 79.300 g_{Ac.Lac./ 100 mL}$$

Cálculo 28: Conversión del ácido láctico producido comparado con el esperado.

$$\% \text{ Bioconversión} = \frac{1.561g}{73.053g} = 2\%$$

Cálculo 29: Lactosa utilizada para la producción de ácido láctico esperado por medio de la homofermentación propuesta por Embden-Mayerhof.

$$1.561 g_{Ac.Lac} * \frac{1 \text{ mol } Ac.Lac}{90.08g} * \frac{1 \text{ de glucosa}}{2 \text{ mol de } Ac Lac} * \frac{1 \text{ mol lactosa}}{1 \text{ mol Glucosa}} * \frac{342.30 g}{1 \text{ mol Lactosa}}$$

$$= 2.966 g_{Lactosa./L}$$

Cálculo 30: Lactosa sin reaccionar

$$= 150.67g - 2.966g = 147.794 g_{Lactosa./L}$$

Figura 39. Cromatograma suero lácteo muestra 2

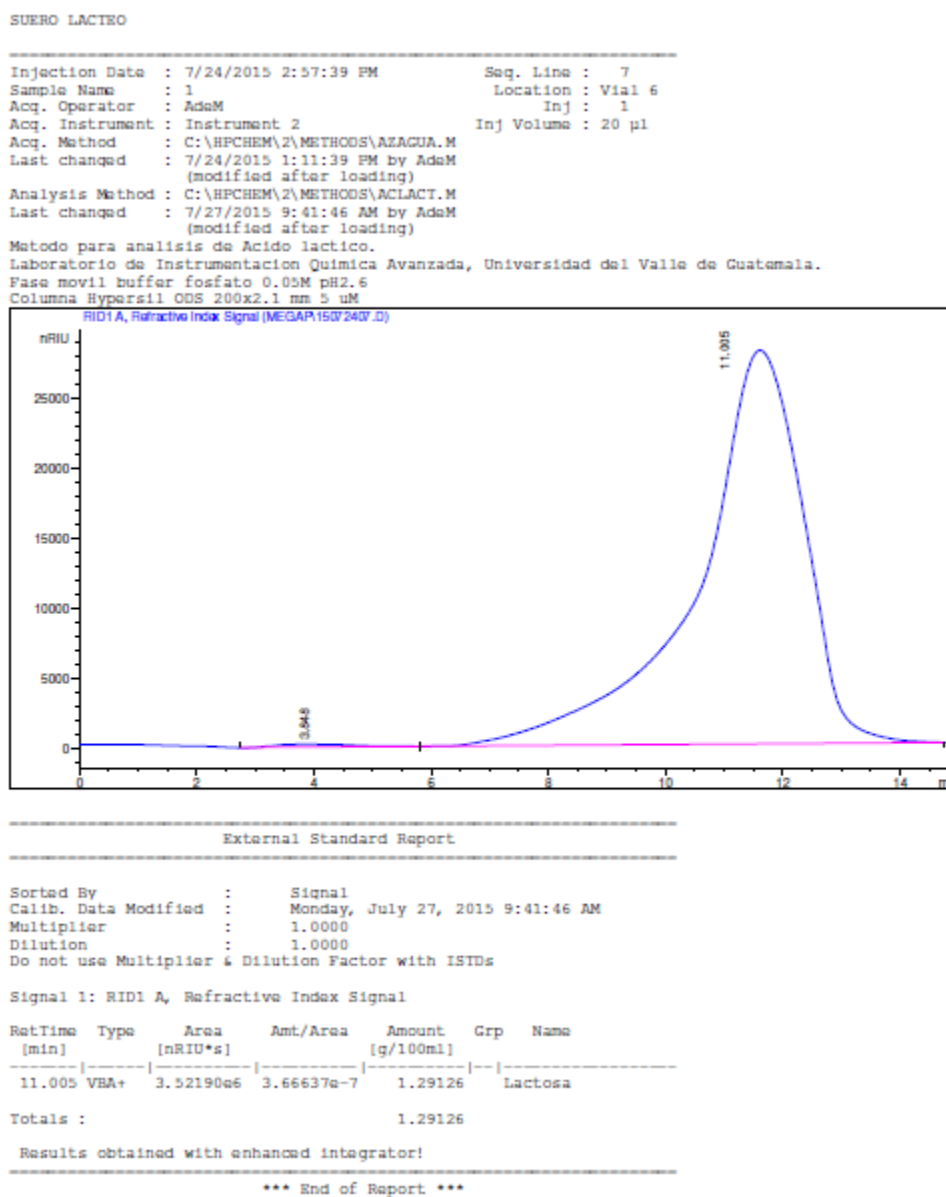
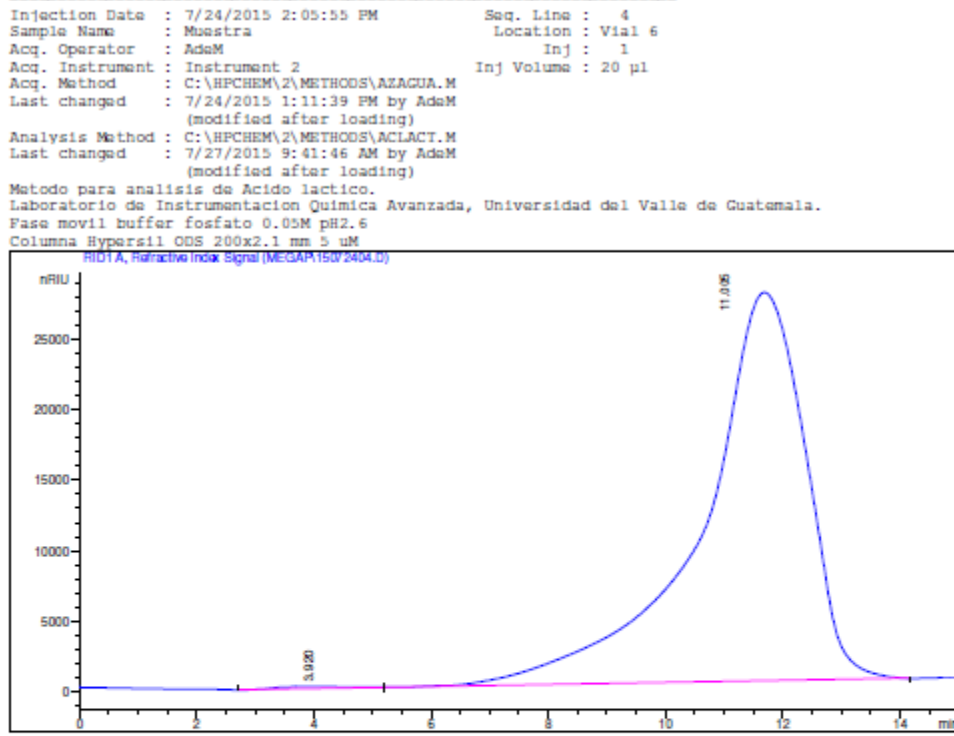


Figura 40. Cromatograma suero lácteo muestra 3



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : Monday, July 27, 2015 9:41:46 AM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: RID1 A, Refractive Index Signal

RetTime [min]	Type	Area [nRIU*s]	Amt/Area	Amount [g/100ml]	Grp	Name
11.005	VBA+	3.37714e6	3.66637e-7	1.23819		Lactosa
Totals :				1.23819		

Figura 41. Cromatograma AICl₃ suplemento 1AICl₃ sup 1

```

Injection Date : 8/24/2015 3:29:26 PM      Seq. Line : 10
Sample Name    : RP2                      Location  : Vial 10
Acq. Operator  : AdeM                     Inj       : 1
Acq. Instrument: Instrument 2             Inj Volume: 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/24/2015 1:27:56 PM by AdeM
Analysis Method: C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/25/2015 12:21:51 PM by AdeM
                (modified after loading)

```

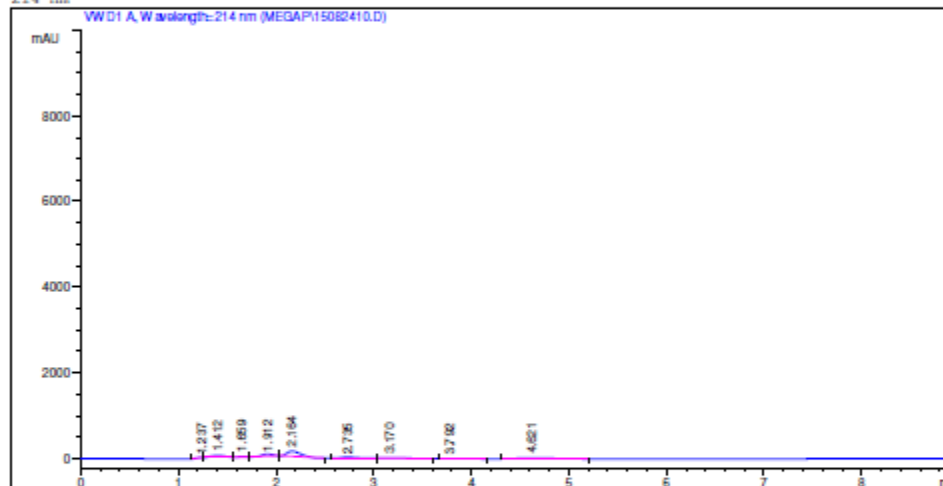
Metodo para analisis de Acido lactico.

Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.

Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8

Columna Hypersil ODS 200x2.1 mm 5 µM

214 nm



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU *s	Amt/Area	Amount [%]	Grp Name
1.912	BB	463.36917	7.14787e-4	3.31210e-1	Acido lactico

Totals : 3.31210e-1

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

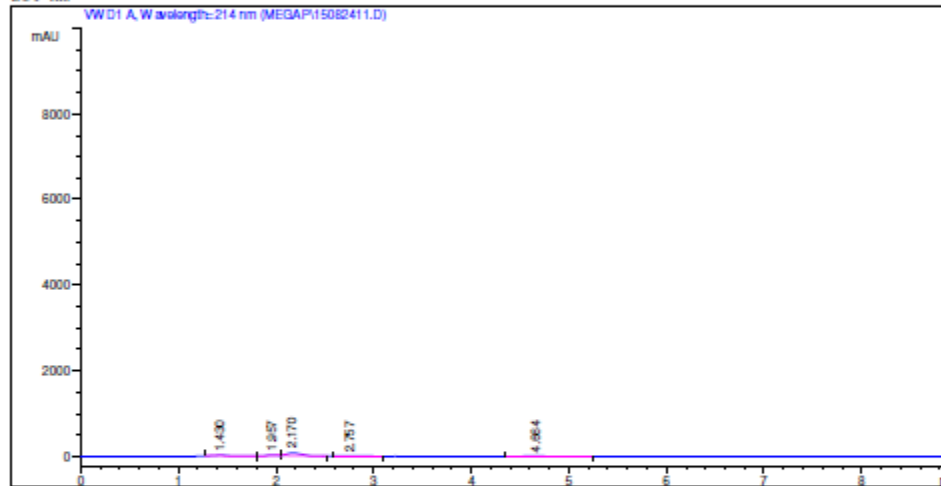
Figura 42. Cromatograma AICl₃ suplemento 2AICl₃ sup 2

```

Injection Date : 8/24/2015 3:40:35 PM      Seq. Line : 11
Sample Name    : RP3                      Location  : Vial 11
Acq. Operator  : AdaM                    Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 2            Inj Volume : 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/24/2015 1:27:56 PM by AdaM
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/25/2015 12:21:51 PM by AdaM
                (modified after loading)

```

Metodo para analisis de Acido lactico.
 Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.
 Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8
 Columna Hypersil ODS 200x2.1 nm 5 µM
 214 nm



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU *s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.957	BB	96.86446	7.14787e-4	6.92374e-2		Acido lactico

Totals : 6.92374e-2

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

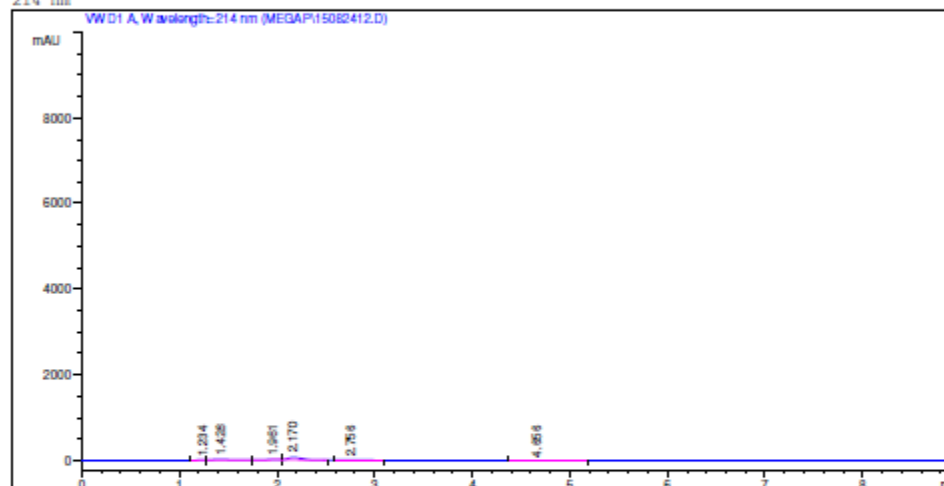
Figura 43. Cromatograma AICl₃ suplemento 3AICl₃ sup 3

```

-----
Injection Date : 8/24/2015 3:51:40 PM      Seq. Line : 12
Sample Name    : RP4                       Location  : Vial 12
Acq. Operator  : AdaM                      Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 2              Inj Volume : 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/24/2015 1:27:56 PM by AdaM
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/25/2015 12:21:51 PM by AdaM
                (modified after loading)
  
```

```

Metodo para analisis de Acido lactico.
Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.
Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8
Columna Hypersil ODS 200x2.1 mm 5 µM
214 nm
  
```



External Standard Report

```

-----
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: WVD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU*s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.961	BB	42.75047	7.14787e-4	3.05575e-2		Acido lactico

Totals : 3.05575e-2

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

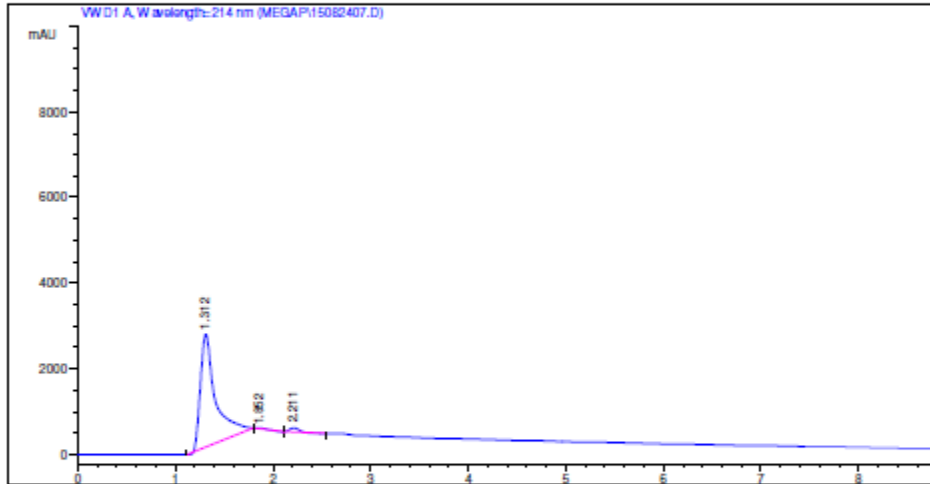
Figura 44. Cromatograma FeCl₃ suplemento 1

FeCl3 Sup 1

```

Injection Date : 8/24/2015 2:56:01 PM      Seq. Line : 7
Sample Name   : RG3                        Location  : Vial 7
Acq. Operator : Adem                       Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 2              Inj Volume : 5 µl
Acq. Method   : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed  : 8/24/2015 1:27:56 PM by Adem
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed  : 8/25/2015 12:21:51 PM by Adem
                (modified after loading)
    
```

Metodo para analisis de Acido lactico.
 Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.
 Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8
 Columna Hypersil ODS 200x2.1 mm 5 µM
 214 nm



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU*s	Amt/Area	Amount [%]	Grp Name
1.852	BB	130.09570	7.14787e-4	9.29907e-2	Acido lactico

Totals : 9.29907e-2

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

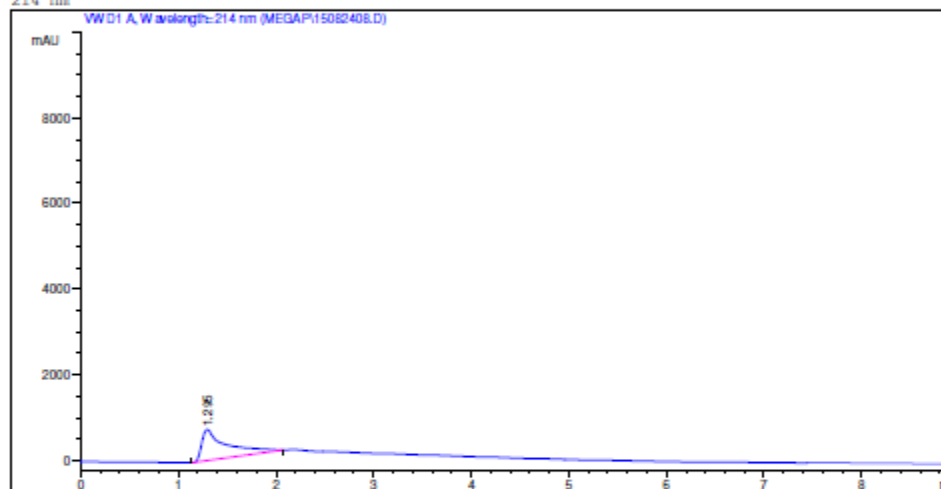
Figura 45. Cromatograma FeCl₃ suplemento 2FeCl₃ sup 2

```

-----
Injection Date : 8/24/2015 3:07:10 PM      Seq. Line : 8
Sample Name    : RG4                      Location  : Vial 8
Acq. Operator  : Adem                    Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 2             Inj Volume : 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLA.M
Last changed   : 8/24/2015 1:27:56 PM by Adem
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLA.M
Last changed   : 8/25/2015 12:21:51 PM by Adem
                (modified after loading)
  
```

```

Metodo para analisis de Acido lactico.
Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.
Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8
Columna Hypersil ODS 200x2.1 mm 5 µM
214 nm
  
```



External Standard Report

```

-----
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: WVD1 A, Wavelength-214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU*s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.799						Acido lactico

Totals : 0.00000

Results obtained with enhanced integrator!
1 Warnings or Errors :

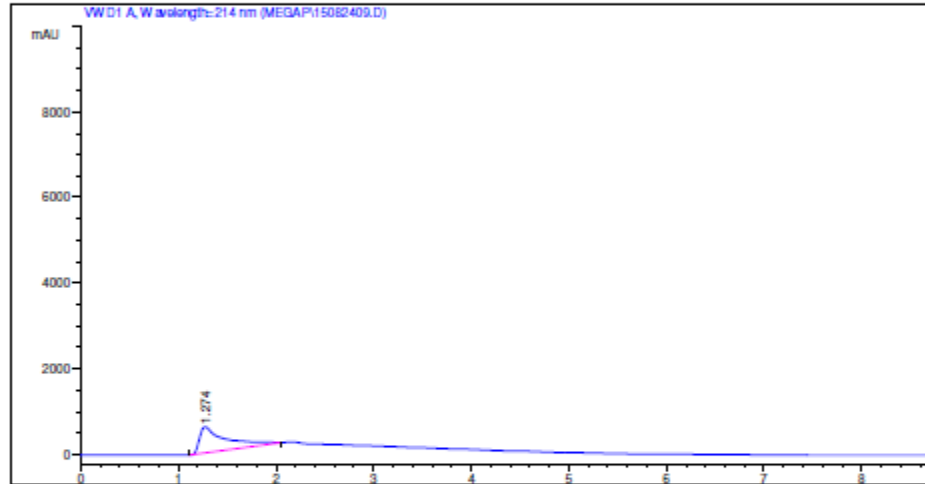
Warning : Calibrated compound(s) not found

Figura 46. Cromatograma FeCl3 suplemento 3

FeCl3 sup 3

```

-----
Injection Date : 8/24/2015 3:18:18 PM      Seq. Line : 9
Sample Name    : RP1                      Location  : Vial 9
Acq. Operator  : AdeM                     Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 2             Inj Volume : 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/24/2015 1:27:56 PM by AdeM
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/25/2015 12:21:51 PM by AdeM
                (modified after loading)
Metodo para analisis de Acido lactico.
Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.
Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8
Columna Hypersil ODS 200x2.1 mm 5 µM
214 nm
    
```



External Standard Report

```

-----
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU *s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.799	-	-	-	-	-	Acido lactico

Totals : 0.00000

Results obtained with enhanced integrator!

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibrated compound(s) not found

Figura 47. Cromatograma met. térmico suplemento 1

Suero sup 1

```

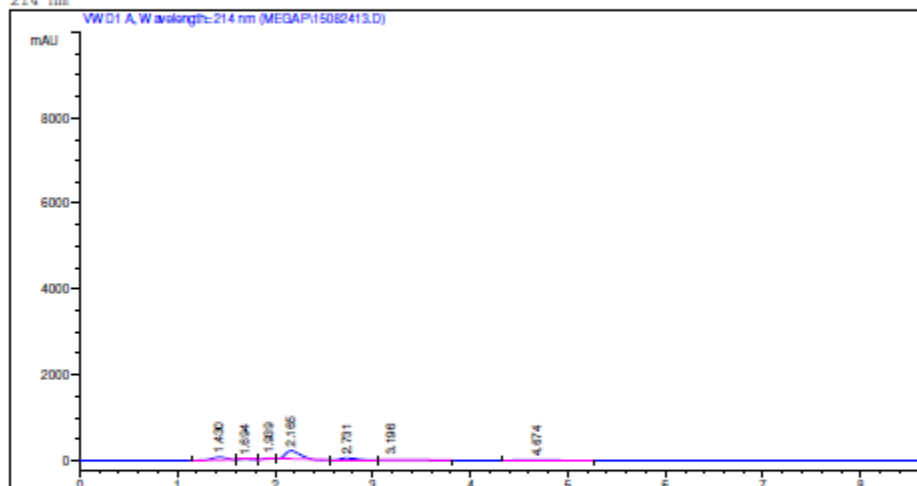
Injection Date : 8/24/2015 4:02:43 PM      Seq. Line : 13
Sample Name    : RP6                      Location  : Vial 13
Acq. Operator  : Adem                     Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 2             Inj Volume : 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/24/2015 1:27:56 PM by Adem
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/25/2015 12:21:51 PM by Adem
                (modified after loading)

```

```

Metodo para analisis de Acido lactico.
Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.
Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8
Columna Hypersil ODS 200x2.1 mm 5 µm
214 nm

```



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: WVD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU *s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.694	BB	91.47420	7.14787e-4	6.53846e-2		Acido lactico

Totals : 6.53846e-2

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

Figura 48. Cromatograma met. térmico suplemento 2

Suero 1 sup 2

```

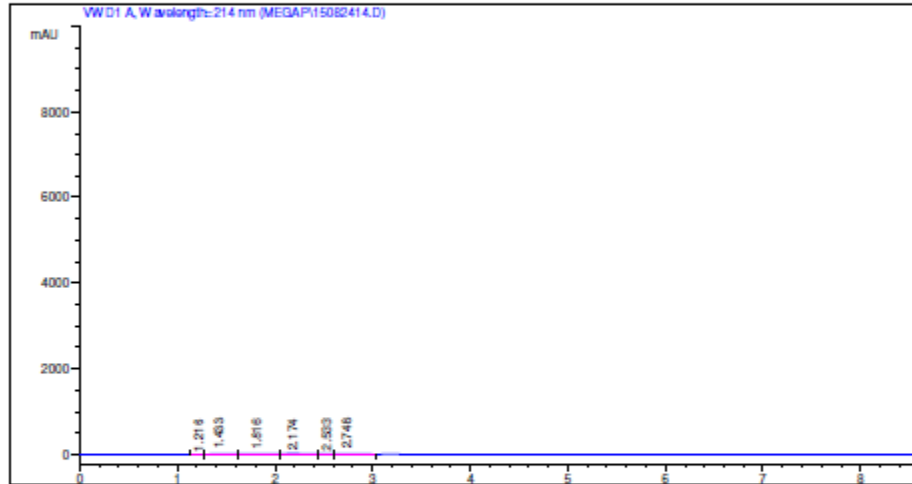
Injection Date : 8/24/2015 4:13:49 PM      Seq. Line : 14
Sample Name    : RP7                      Location  : Vial 14
Acq. Operator  : AdaM                     Inj       : 1
Acq. Instrument : Instrument 2             Inj Volume : 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/24/2015 1:27:56 PM by AdaM
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/25/2015 12:21:51 PM by AdaM
                (modified after loading)

```

```

Metodo para analisis de Acido lactico.
Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.
Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8
Columna Hypersil1 ODS 200x2.1 mm 5 uM
214 nm

```



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU * s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.816	BB	127.48797	7.14787e-4	9.11267e-2		Acido lactico

Totals : 9.11267e-2

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

Figura 49. Cromatograma met. térmico suplemento 3

Suero 1 sup 3

```

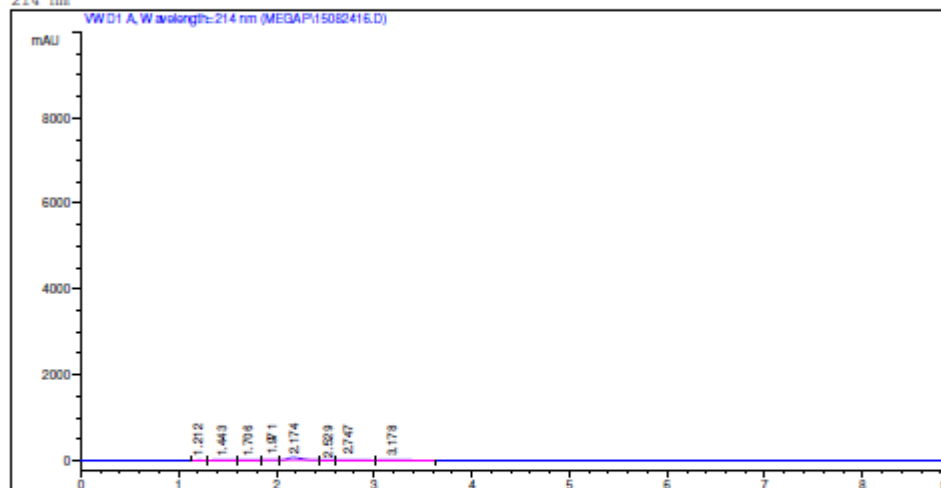
Injection Date : 8/24/2015 4:36:02 PM      Seq. Line : 16
Sample Name    : 2AG6                      Location  : Vial 16
Acq. Operator  : AdaM                      Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 2              Inj Volume : 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/24/2015 1:27:56 PM by AdaM
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 8/25/2015 12:21:51 PM by AdaM
                (modified after loading)

```

```

Metodo para analisis de Acido lactico.
Laboratorio de Instrumentacion Quimica Avanzada, Universidad del Valle de Guatemala.
Fase movil buffer fosfato 0.05M pH2.8
Columna Hypersil ODS 200x2.1 mm 5 µM
214 nm

```



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2015 12:18:46 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area [%]	Amount [%]	Grp Name
1.706	BB	41.32487	7.14787e-4	2.95385e-2	Acido lactico

Totals : 2.95385e-2

Results obtained with enhanced integrator!

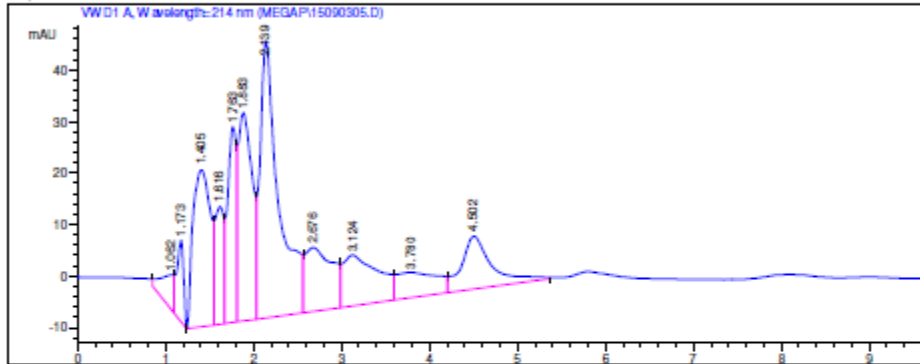
*** End of Report ***

Figura 50. AlCl₃ suplemento 1 (3 mL inoculado)

```

-----
Injection Date : 9/3/2015 10:06:50 AM      Seq. Line : 6
Sample Name    : 1                          Location  : Vial 6
Acq. Operator  : AdaM                       Inj       : 1
Acq. Instrument : Instrument 2              Inj Volume: 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 9/2/2015 12:17:29 PM by AdaM
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\AZAGUA.M
Last changed   : 9/4/2015 10:51:57 AM by AdaM
                (modified after loading)
Metodo para determinacion de azucars, columnas Biorad Aminex HPX-87P 300x7.8mm, 5µm, fase mov.
Aqua, temperatura de 60, 55 en el detector y 25 en el termostato del autosustreador ( tcc), 0.1
ml/minuto
-----

```



External Standard Report

```

Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified :      Friday, September 04, 2015 10:51:40 AM
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU*s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.763	VV	263.78308	6.49920e-4	1.71438e-1		Acido lactico

Totals : 1.71438e-1

Results obtained with enhanced integrator!

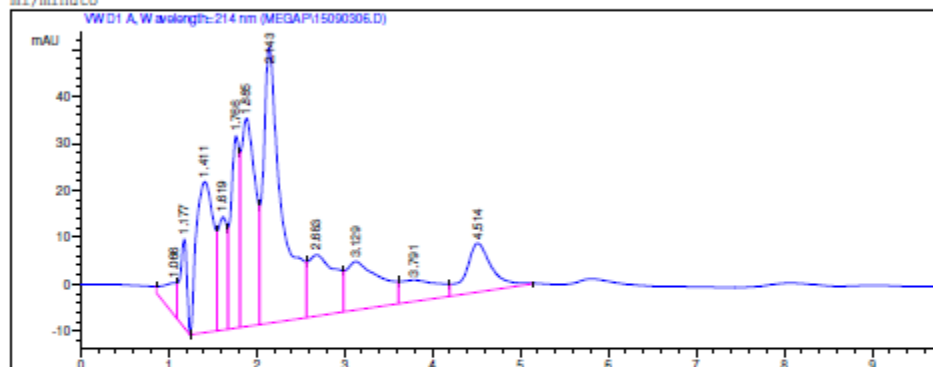
*** End of Report ***

Figura 51. AlCl₃ suplemento 2 (3 mL inoculado)

```

-----
Injection Date : 9/3/2015 10:17:56 AM      Seq. Line : 7
Sample Name    : 2                          Location  : Vial 7
Acq. Operator  : AdeM                       Inj      : 1
Acq. Instrument : Instrument 2              Inj Volume : 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 9/2/2015 12:17:29 PM by AdeM
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\AZAGUA.M
Last changed   : 9/4/2015 10:51:57 AM by AdeM
                (modified after loading)
Metodo para determinación de azúcares, columnas Biorad Aminex HPX-87P 300x7.8mm , 5µm, fase movi:
Aqua, temperatura de 60, 55 en el detector y 25 en el termostato del automuestreador ( tcc), 0.6
ml/minuto

```



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : Friday, September 04, 2015 10:51:40 AM
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: WVD1 A, Wavelength-214 nm

RetTime [min]	Type	Area mAU *s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.766	VV	279.91223	6.49920e-4	1.81921e-1		Acido lactico

Totals : 1.81921e-1

Results obtained with enhanced integrator!

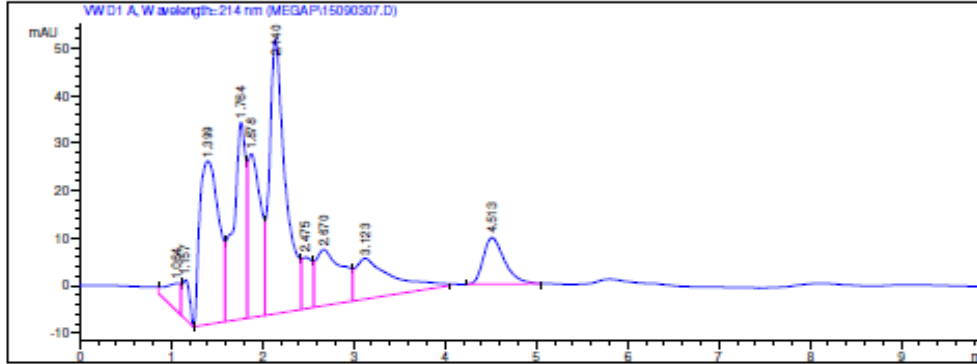
*** End of Report ***

Figura 52, Cromatograma Met. Térmico suplemento 1 (3 mL inoculado)

```

-----
Injection Date : 9/3/2015 10:29:05 AM      Seq. Line : 8
Sample Name    : 3                          Location  : Vial 8
Acq. Operator  : AdaM                       Inj       : 1
Acq. Instrument : Instrument 2              Inj Volume: 5 µl
Acq. Method    : C:\HPCHEM\2\METHODS\ACLACT.M
Last changed   : 9/2/2015 12:17:29 PM by AdaM
Analysis Method : C:\HPCHEM\2\METHODS\AZAGUA.M
Last changed   : 9/4/2015 10:51:57 AM by AdaM
                (modified after loading)
Metodo para determinacion de azucaras, columnas Biorad Aminex HFX-87P 300x7.8mm , 5µm, fase movil
Aqua, temperatura de 60, 55 en el detector y 25 en el termostato del automuestreador ( tcc), 0.6
ml/minuto

```



External Standard Report

```

Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : Friday, September 04, 2015 10:51:40 AM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=214 nm

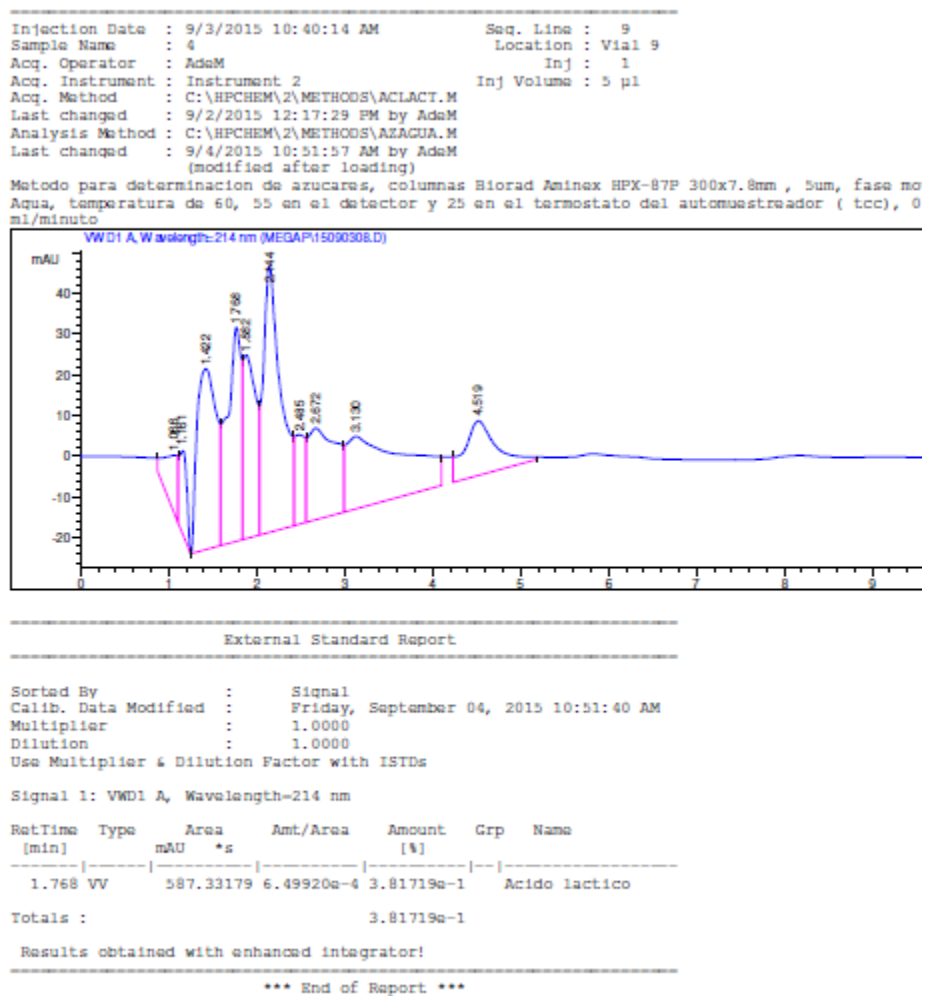
RetTime [min]	Type	Area mAU*s	Amt/Area	Amount [%]	Grp	Name
1.764	VV	406.10400	6.49920e-4	2.63935e-1		Acido lactico

Totals : 2.63935e-1

Results obtained with enhanced integrator!

*** End of Report ***

Figura 53. Cromatograma met. térmico suplemento 2 (3 mL inoculado)



B. OLIGOMERIZACIÓN

1. Cálculo de muestra

Cálculo No. 1 Moles de agua obtenidos de la reacción

$$\text{moles agua} = \frac{\text{masa de agua}}{\text{peso molecular del agua}} = \frac{9.5 \text{ g}}{18.01528 \text{ g/mol}} = 0.5273 \text{ moles agua}$$

*Este cálculo se realiza para las 5 masas de agua de cada tiempo de reacción, para las 4 temperaturas.

Cálculo No. 2 Moles de ácido carboxílicos reaccionados

Debido a que el agua es un producto de la reacción de oligomerización, y por cada una de estos moles, se tiene que un ácido carboxílico reaccionado

$$0.5273 \text{ moles agua} \times \frac{1 \text{ mol de ácido carboxílico}}{1 \text{ mol agua}} = 0.5273 \text{ moles de ácido carboxílico}$$

*Este cálculo se realiza para los moles de agua obtenidos en todas las reacciones

Cálculo No. 3 Conversión del ácido láctico en la reacción

$$X_A = 1 - \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{0.6694 \text{ moles} - 0.5273 \text{ moles}}{0.6694 \text{ moles}} = 0.7878$$

*Este cálculo se realiza para la conversión del ácido láctico de todas las reacciones.

Cálculo No. 4 Conversión según unidades repetitivas

$$X_n = \frac{1}{1 - X_A} = \frac{1}{1 - 0.7878} = 4.712$$

*Este cálculo se realiza para la conversión del ácido láctico de todas las reacciones.

Cálculo No. 5 Peso molecular del oligómero obtenido, según masa molecular de la unidad repetitiva

$$M_n = M_A X_n = (72.06 \text{ g/mol})(4.712) = 339.54 \text{ g/mol}$$

*Este cálculo se realiza para todos oligómeros obtenidos.

Cálculo No. 6 Moles de ácido carboxílico instantáneos

$$\text{moles } COOH = \text{moles iniciales} - \text{moles reaccionados} = 0.6694 - 0.5274 = 0.1421 \text{ moles}$$

*Este cálculo se realiza para todas las masas de agua obtenidas

Cálculo No. 7 Concentración instantánea de ácido carboxílico

$$C_{COOH} = \frac{\text{moles de ácido carboxílico}}{\text{volumen de ácido láctico utilizado}} = \frac{0.1421 \text{ mol}}{0.050 \text{ L ácido láctico}} = 13.39 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

*Este cálculo se realiza para todas las concentraciones de ácido carboxílico

Cálculo No. 8 Diferencial de concentración de ácido carboxílico

$$dC_A = 13.89 \text{ mol/L} - 2.84 \text{ mol/L} = 10.55 \text{ mol/L}$$

*Este cálculo se realiza para todas las concentraciones de ácido carboxílico y para los diferenciales de tiempo de reacción

Cálculo No. 9 Logaritmo natural de la división del diferencial de concentración y del tiempo

$$\ln \frac{dC_A}{dt} = \ln \frac{10.55}{0.5} = 3.05$$

*Este cálculo se realiza para todos los diferenciales de concentración y tiempo obtenido de reacciones a 150°C

Cálculo No. 10 Peso molecular según modelo cinético

El orden de reacción del modelo es de 4.11. Esto lleva a:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^{4.11}$$

$$\int k dt = \int \frac{dC_A}{C_A^{4.11}}$$

$$kt = \frac{-1}{3.11 C_A^{3.11}} \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = \frac{-1}{3.11} \left[\frac{1}{C_A^{3.11}} - \frac{1}{C_{A0}^{3.11}} \right]$$

$$C_A = \left[\frac{1}{1/C_{A0}^{3.11} - 3.11kt} \right]^{1/3.11} = \frac{C_{A0} M_A}{M_n}$$

$$M_n = C_{A0} M_A \left[\frac{1}{1/C_{A0}^{3.11} - 3.11kt} \right]^{-1/3.11} = 214.96 \text{ g/mol}$$

*Este cálculo se realiza para todos los datos de la reacción a 150°C

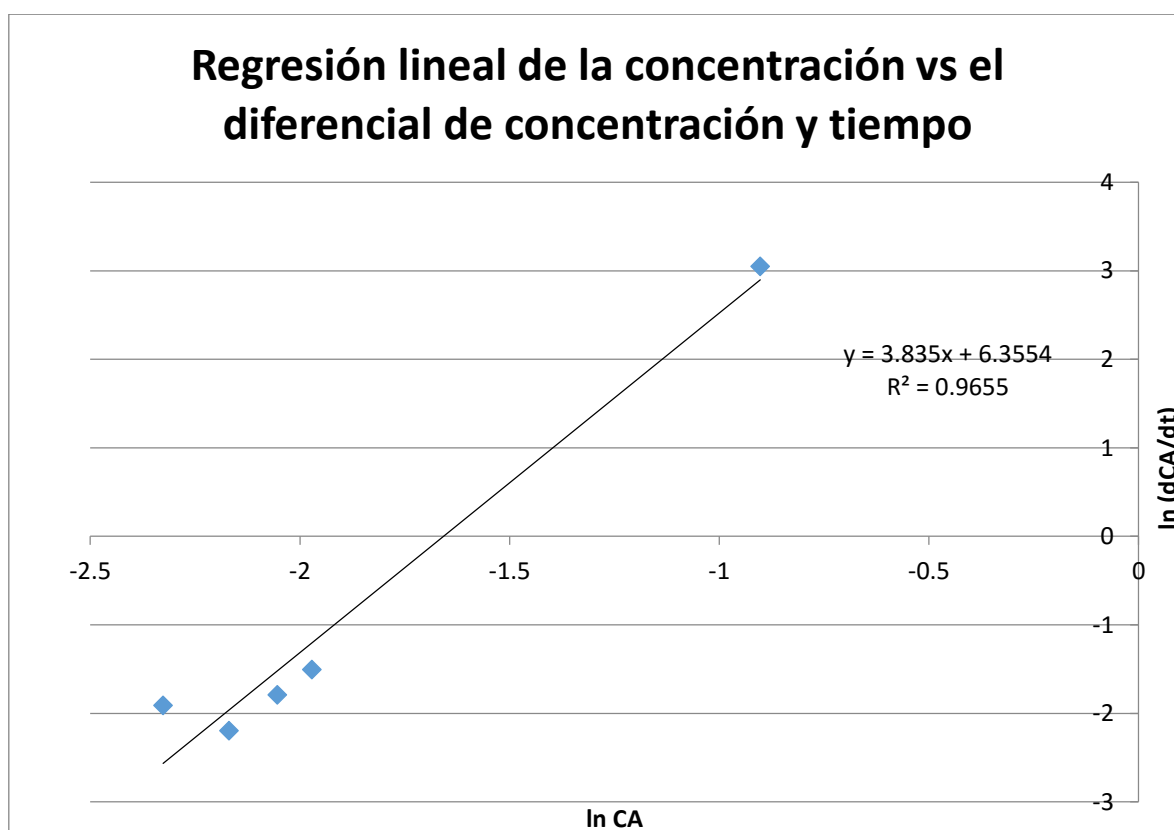
2. Datos intermedios

Método diferencial

Cuadro 42. Datos obtenidos para determinar el orden de reacción por el método diferencial

Tiempo (h)	Moles de COOH (mol)	Concentración de COOH (mol/L)	dCA	dt	dCA/dt	ln dCA/dt	ln CA
0	0.669404973	13.38809947	10.55	0.5	21.0932053	3.04895097	-0.90204295
0.5	0.14207484	2.841496805	0.11	0.5	0.22203374	-1.50492593	-1.97112957
1	0.136523997	2.730479935	0.33	2	0.16652531	-1.792608	-2.05418143
3	0.119871466	2.397429325	0.22	2	0.11101687	-2.19807311	-2.1687483
5	0.108769779	2.175395585	0.44	3	0.14802249	-1.91039103	-2.32618036
8	0.086566405	1.731328104					

Figura 54. Gráfico utilizado para encontrar el orden de reacción por el método diferencial



Método integral

Cuadro 43. Datos obtenidos para determinar el orden de reacción por el método integral

Tiempo (h)	Concentración de COOH (mol/L)	3	4	4.11	XA	Xn	Mn	1/CA0 ^{3.11}	denominador	x	x ^(1/3.11)	Mn según modelo
0	13.38809947	0.00557907	0.00041672	0.000313259	0	1	90.08	0.00031326	0.000313259	3192.242485	13.3880995	72.06356
0.5	2.841496805	0.12385275	0.04358715	0.038856913	0.787759509	4.71163629	339.537285	0.00031326	0.009376783	106.6463872	4.48820532	214.9621152
1	2.730479935	0.13412879	0.04912279	0.043984205	0.796051714	4.90320375	353.342318	0.00031326	0.019066825	52.44711734	3.57244172	270.0657382
3	2.397429325	0.17398362	0.07257091	0.065915951	0.82092833	5.58435626	402.428593	0.00031326	0.057826993	17.29296202	2.50051084	385.8388026
5	2.175395585	0.21131169	0.09713713	0.089177659	0.837512741	6.15432869	443.502835	0.00031326	0.096587162	10.35334283	2.12027638	455.0322404
8	1.731328104	0.33361168	0.19269119	0.18140119	0.870681563	7.73284939	557.256656	0.00031326	0.154727415	6.462978796	1.82217172	529.4748555

Figura 55. Comportamiento de la velocidad de concentración si la reacción es de orden 3

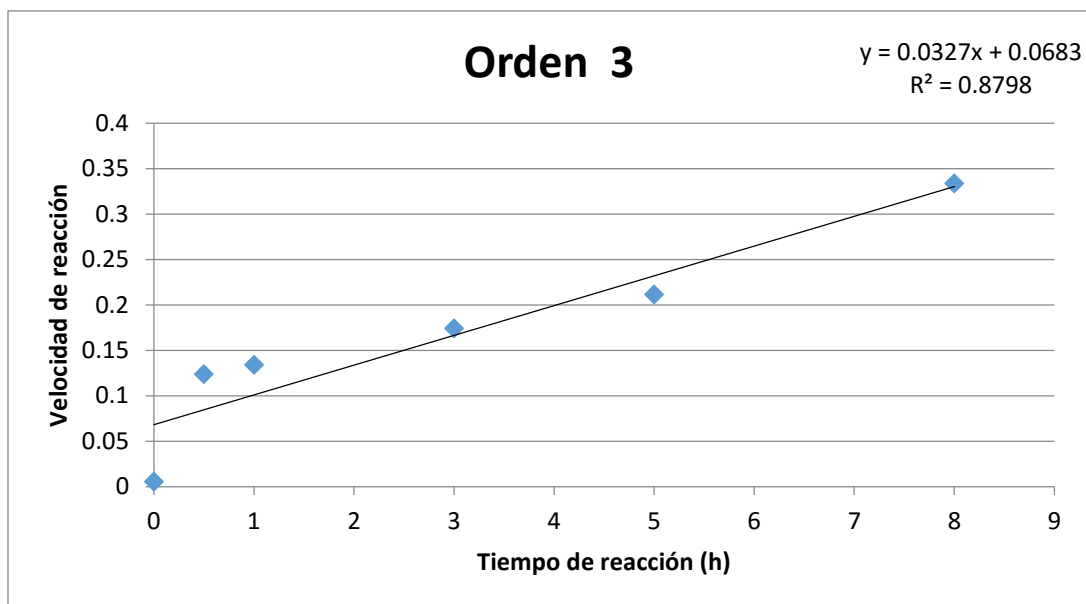


Figura 56. Comportamiento de la velocidad de concentración si la reacción es de orden 4

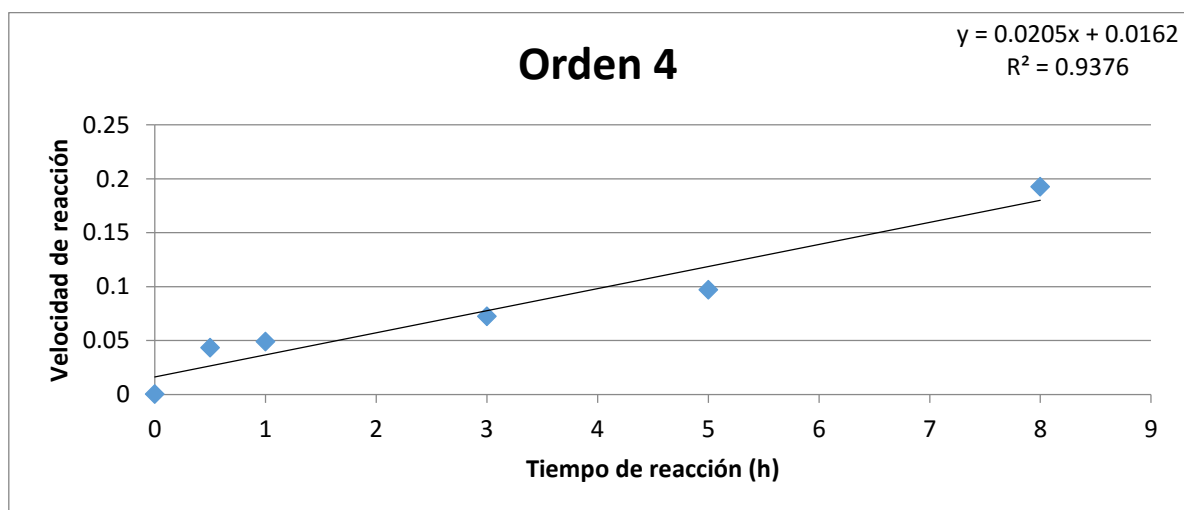
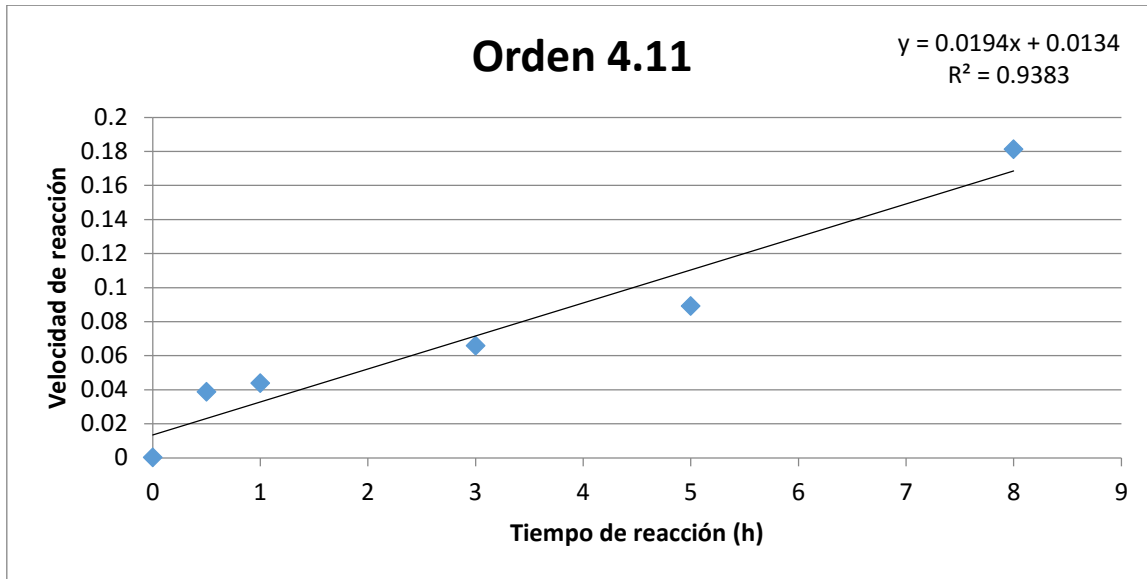


Figura 57. Comportamiento de la velocidad de concentración si la reacción es de orden 4.11



3. Datos originales

Cuadro 44. Datos originales a temperatura de 140°C

Tiempo de reacción (h)	Masa oligómero (g)	Masa agua (g)	Moles agua	Moles COOH reaccionado	XA	Xn	Mn (g/mol)
0				0			90.08
0.5	53	9.3	0.516228446	0.516228446	0.771175098	4.37015374	314.9288
1	44.6	9.5	0.527330133	0.527330133	0.787759509	4.71163629	339.5373
3	45.6	9.7	0.53843182	0.53843182	0.80434392	5.11100906	368.3175
5	48.6	10	0.555084351	0.555084351	0.829220536	5.85550496	421.9685
8	38	10.1	0.560635194	0.560635194	0.837512741	6.15432869	443.5028

Cuadro 45. Datos originales a temperatura de 150°C

Tiempo de reacción (h)	Tiempo (s)	Masa oligómero (g)	Masa agua (g)	Moles agua	Moles COOH reaccionado	XA	Xn	Mn (g/mol)
0	0							90.08
0.5	1800	45.2	9.5	0.527330133	0.527330133	0.787759509	4.71163629	339.5373
1	3600	42.5	9.6	0.532880977	0.532880977	0.796051714	4.90320375	353.3423
3	10800	42.6	9.9	0.549533507	0.549533507	0.82092833	5.58435626	402.4286
5	18000	42.4	10.1	0.560635194	0.560635194	0.837512741	6.15432869	443.5028
8	28800	42.4	10.5	0.582838568	0.582838568	0.870681563	7.73284939	557.2567

Cuadro 46. Datos originales a temperatura de 160°C

Tiempo de reacción (h)	Masa oligómero (g)	Masa agua (g)	Moles agua	Moles COOH reaccionado	XA	Xn	Mn (g/mol)
0							90.08
0.5	45.7	7.3	0.405211576	0.405211576	0.605330991	2.53376875	182.5924
1	43.1	8	0.44406748	0.44406748	0.663376429	2.97067729	214.0776
3	30.4	8.5	0.471821698	0.471821698	0.704837455	3.38796374	244.1487
5	41.6	9.1	0.505126759	0.505126759	0.754590688	4.07482499	293.6464
8	46.1	10	0.555084351	0.555084351	0.829220536	5.85550496	421.9685

Cuadro 47. Datos originales a temperatura de 170°C

Tiempo de reacción (h)	Masa oligómero (g)	Masa agua (g)	Moles agua	Moles COOH reaccionado	XA	Xn	Mn (g/mol)
0							90.08
0.5	53	8.7	0.48292339	0.482923385	0.721421866	3.58965718	258.6835
1	44.6	9.1	0.50512676	0.505126759	0.754590688	4.07482499	293.6464
3	45.6	9.5	0.52733013	0.527330133	0.787759509	4.71163629	339.5373
5	48.6	10	0.55508435	0.555084351	0.829220536	5.85550496	421.9685
8	48	10.3	0.57173688	0.571736881	0.854097152	6.8538758	493.9147

C. POLIMERIZACIÓN VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

- Datos originales

Cuadro 48. Datos experimentales obtenidos de las pruebas de laboratorio

Ítem	Tiempo (h)					
	0.5	1	3	5	8	
0.5% v/v catalizador	Masa de oligómero (g)	43.5	45.3	49.2	43.6	60.3
	Balón usado	Pequeño	Pequeño	Pequeño	Pequeño	Pequeño
	Balón más condensado (g)	97.7	98.5	99.1	98.3	100.1
	Balón de 3 cuellos más polímero (g)	261.2	259.7	267.4	255.9	---
0.75% v/v catalizador	Masa de oligómero (g)	47.7	48.1	52.6	53.4	40.7
	Balón usado	Grande	Pequeño	Pequeño	Pequeño	Grande
	Balón más condensado (g)	183.4	97.9	98.3	97.7	183.1
	Balón de 3 cuellos más polímero (g)	261.4	260.7	264.4	256.8	---
1% v/v catalizador	Masa de oligómero (g)	52.8	49.5	44.2	53.08	64.3
	Balón usado	Pequeño	Grande	Pequeño	Pequeño	Pequeño
	Balón más condensado (g)	97.7	183.4	98.1	98.5	98
	Balón de 3 cuellos más polímero (g)	265.5	260.8	261.8	261.1	---
1.25% v/v catalizador	Masa de oligómero (g)	47.3	53	47.3	53.51	54
	Balón usado	Pequeño	Grande	Grande	Pequeño	Pequeño
	Balón más condensado (g)	98.3	183.8	184.7	98	98.5
	Balón de 3 cuellos más polímero (g)	265.8	261.6	260.3	260.3	---
1.5% v/v catalizador	Masa de oligómero (g)	47.7	47.3	46.1	44.3	50.6
	Balón usado	Pequeño	Pequeño	Pequeño	Pequeño	Pequeño
	Balón más condensado (g)	97.8	97.9	98	98.2	97.8
	Balón de 3 cuellos más polímero (g)	265.2	260.6	259.5	257.5	262.5

Cuadro 49. Masa de agua obtenida por el Método de peso de agua directo (g)

Tiempo (h)	Concentración de catalizador				
	0.5% v/v	0.75% v/v	1% v/v	1.25% v/v	1.5% v/v
0.5	0.3	0.7	0.3	0.9	0.4
1	1.1	0.5	0.6	1.1	0.5
3	1.7	0.9	0.7	2	0.6
5	1.8	0.3	1.1	0.6	0.8
8	2.7	0.4	0.6	1.1	0.4

Cuadro 50. Masa de agua obtenida por el Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero (g)

Tiempo (h)	Concentración de catalizador				
	0.5% v/v	0.75% v/v	1% v/v	1.25% v/v	1.5% v/v
0.5	1.1	5.1	6.1	0.3	1.3
1	4.4	6.2	7.5	10.2	5.5
3	0.6	7	5.8	5.8	5.4
5	6.5	11.7	10.78	12.01	5.6
8	---	12.2	---	---	6.9

Cuadro 51. Número relativo de protones en el polímero obtenido por el Método de H-RMN

Tiempo (h)	Concentración de catalizador				
	0.5% v/v	0.75% v/v	1% v/v	1.25% v/v	1.5% v/v
0.5	3.8	5.3	4.6	4.5	5.3
1	3.7	4	4.3	4.2	4.3
3	3.1	3.9	3.9	2.9	2.8
5	2.8	3.7	2.3	2.8	2.5
8	2.7	1.4	1.4	2.3	2.4

Cuadro 52. Datos obtenidos por titulaciones

Ítem	Valor
pH ácido láctico	2.5
Masa NaOH para solución 0.5M	10.0902 g
Masa KHP para estandarización	0.4998 g
Volumen NaOH estandarización	4.9 mL
Masa ácido láctico que se tituló	1.0221 g
Volumen NaOH para titular ácido láctico	16.8 mL

Cuadro 53. Condiciones de operación de pruebas a escala laboratorio

Ítem	Valor
Temperatura oligomerización	150 °C
Temperatura polimerización	170 °C
Presión de vacío	0.53 atm
Volumen de ácido láctico para oligomerización	75 mL
Volumen de oligómero para polimerización	45 mL

- Cálculo de muestra

1. Cálculo No.1: Cálculo de pKa del ácido láctico

Asumiendo que la concentración de ácido láctico es 85% p/p:

$$\frac{85 \text{ g ácido láctico}}{100 \text{ g solución}} * \frac{1 \text{ mol ácido}}{90.08 \text{ g ácido}} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} * \frac{1.21 \text{ kg ácido}}{1 \text{ L sol.}} = 11.42M$$

$$[H^+] = \frac{1}{10^{pH}} = \frac{1}{10^{2.5}} = 3.162 \times 10^{-3} M$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA] - [H^+]} = \frac{(3.162 \times 10^{-3} M)^2}{11.42M - 3.162 \times 10^{-3} M} = 8.7575 \times 10^{-7}$$

$$pK_a = -\log(K_a) = -\log(8.7575 \times 10^{-7}) = 6.057$$

2. Cálculo No.2: Cálculo de masa de NaOH para solución 0.5M

$$500 \text{ mL soluc.} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{0.5 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L soluc.}} * \frac{39.997 \text{ g NaOH}}{\text{mol NaOH}} * \frac{100 \text{ g}}{99 \text{ g}} = 10.100 \text{ g}$$

3. Cálculo No.3: Cálculo de estandarización de solución de NaOH

$$[NaOH] = \frac{0.4998 \text{ g KHP} * \frac{1 \text{ mol KHP}}{204.2 \text{ g KHP}} * \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol KHP}}}{4.9 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}} = 0.4995M$$

4. Cálculo No.4: Cálculo de pureza del ácido láctico

$$0.0168 \text{ L NaOH} * \frac{0.4995 \text{ mol NaOH}}{\text{L}} * \frac{1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol NaOH}} * \frac{90.08 \text{ g ácido}}{\text{mol ácido}} = 0.7559 \text{ g ácido}$$

$$0.7559 \frac{\text{g ácido}}{1.0221 \text{ g solución}} * 100 = 73.96\%$$

5. Cálculo No.5: Cálculo de moles de ácido carboxílico en ácido láctico

$$\text{mol COOH} = 75 \text{ mL sol.} * \frac{1.21 \text{ g sol.}}{1 \text{ mL sol.}} * \frac{73.96 \text{ g ácido}}{100 \text{ g sol.}} * \frac{1 \text{ mol ácido}}{90.08 \text{ g ácido}} * \frac{1 \text{ mol COOH}}{1 \text{ mol ácido}} = 0.7451 \text{ mol COOH}$$

6. Cálculo No.6: Cálculo de moles y concentración de ácido carboxílico que reaccionaron

$$2.7 \text{ g Agua} * \frac{\text{mol agua}}{18.01528 \text{ g agua}} * \frac{1 \text{ mol COOH}}{1 \text{ mol agua}} = 0.149873 \text{ mol COOH}$$

$$[COOH] = \frac{0.149873 \text{ mol COOH}}{0.045 \text{ L}} = 3.3305M$$

Cálculo realizado para el polímero de ocho horas utilizando 0.5% v/v de catalizador. El mismo cálculo se realizó para todos los polímeros con el método de peso de agua directo y con el método de diferencia de peso de oligómero y polímero

7. Cálculo No.7: Cálculo de conversión de oligómero a polímero

$$X_A = \frac{\text{mol COOH que reaccionaron}}{\text{mol COOH o}} = \frac{(0.149873) \text{ mol}}{0.7451 \text{ mol}} = 0.2011$$

Cálculo realizado según la ecuación 1 para el polímero de ocho horas utilizando 0.5% v/v de catalizador. El mismo cálculo se realizó para todos los polímeros.

8. Cálculo No.8: Cálculo de largo de cadena de polímero

$$n = \frac{1}{1-X_A} = \frac{1}{1-0.2011} = 1.2518$$

Cálculo realizado según la ecuación 3 para el polímero de ocho horas utilizando 0.5% v/v de catalizador. El mismo cálculo se realizó para todos los polímeros.

9. Cálculo No.9: Cálculo de peso molecular promedio del polímero

$$\bar{M}_n = n * M_{\text{monómero}} = 1.2518 * 72.063 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 90.208 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Cálculo realizado para el polímero de ocho horas utilizando 0.5% v/v de catalizador. El mismo cálculo se realizó para todos los polímeros.

10. Cálculo No.10: Cálculo de conversión de oligómero a polímero con método H-RMN

$$X_A = \frac{\text{altura pico}_{\text{ácido láctico}} - \text{altura pico}_{\text{polímero}}}{\text{altura pico}_{\text{ácido láctico}}} = \frac{18.7 - 1.4}{18.7} = 0.9251$$

Cálculo realizado para el polímero de ocho horas utilizando 0.5% v/v de catalizador. El mismo cálculo se realizó para todos los polímeros con el método de H-RMN.

11. Cálculo No.11: Cálculo de moles de ácido carboxílico finales en el polímero con método H-RMN

$$\text{mol } COOH = \text{mol}_{COOH,0} * (1 - X_A) = 0.7451 \text{ mol} * (1 - 0.9251) = 0.0558 \text{ mol}$$

Cálculo realizado para el polímero de ocho horas utilizando 1% v/v de catalizador. El mismo cálculo se realizó para todos los polímeros con el método de H-RMN.

12. Cálculo No.12: Cálculo de la concentración de catalizador en molaridad

$$\frac{0.75 \text{ mL cat.}}{100 \text{ mL sol.}} * \frac{1.251 \text{ g cat.}}{\text{mL cat.}} * \frac{\text{mol cat.}}{405.12 \text{ g cat.}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.02316 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Cálculo realizado la concentración de 0.75% v/v de catalizador. El mismo cálculo se realizó para todas las concentraciones de catalizador.

13. Cálculo No.13: Cálculo de la determinación de la constante cinética de reacción

Modelo cinético propuesto: $-r_{COOH} = kC_{cat}C_{COOH}^{1.12}$, $K = kC_{cat}$

Linealización del modelo propuesto: $\frac{1}{C_{COOH}^{0.12}} = (0.12)Kt + \frac{1}{C_{COOH,0}^{0.12}}$

Regresión lineal de los datos experimentales: $y = 0.0416x + 0.5752$

Constante cinética: $K = \frac{\text{pendiente}}{0.12} = \frac{0.0416}{0.12} = 0.3467 \frac{\text{L}^{0.12}}{\text{mol}^{0.12}\text{h}}$

$k = \frac{K}{C_{cat}} = \frac{0.3467 \frac{\text{L}^{0.12}}{\text{mol}^{0.12}\text{h}}}{0.0309 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 11.226 \frac{\text{L}^{1.12}}{\text{mol}^{1.12}\text{h}}$

Cálculo realizado para la concentración de 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN. El mismo cálculo se realizó para los otros métodos de medición.

14.Cálculo No.14: Cálculo del espacio-tiempo de la reacción de polimerización

Se utilizó el espacio-tiempo para un reactor CSTR, con la concentración inicial de oligómero introducido al reactor y la conversión total (la conversión que se desea menos la que tiene el oligómero). Además, en la expresión cinética se utilizó la concentración a la que llega el polímero. Según la ecuación 9:

$$\tau = \frac{C_{\text{oligómero},0} * X_A}{-r_A} = \frac{1.7314 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * (0.999 - 0.8707)}{0.3467 \frac{\text{L}^{0.12}}{\text{mol}^{0.12} \text{h}} * (0.0017 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^{1.12}} = 793.79 \text{ h}$$

Cálculo realizado para el reactor obtenido a la concentración de 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN. El mismo cálculo se realizó para cada reactor en serie.

15.Cálculo No.15: Cálculo del volumen del reactor de la etapa de polimerización

El volumen del reactor se calculó según la ecuación 8 tomando una producción de PLA de 1500 ton/año, es decir, 0.1297 m³/h.

$$V = v_o * \tau = 0.1297 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * 793.79 \text{ h} = 102.97 \text{ m}^3$$

Cálculo realizado para el reactor obtenido a la concentración de 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN.

16.Cálculo No.16: Cálculo de las dimensiones del reactor

Tomando como base relaciones de la literatura, la relación diámetro:altura será 1:1.

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 h = \frac{\pi}{4} D^3$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{4 * 102.97 \text{ m}^3}{\pi}} = 1.004 \text{ m}$$

Agregando 20% más a la altura:

$$h = 1.004 \text{ m} + (20\% * 1.004 \text{ m}) = 1.2054 \text{ m}$$

Tomando en cuenta que el reactor tiene base redondeada, la altura de la parte redondeada sería:

$$V = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2a^3}{3} - \frac{aD^2}{2} + hD^2 \right)$$

Despejando para a:

$$a = 0.87 \text{ m}$$

Cálculo realizado para el primer reactor en serie obtenido a la concentración de 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN.

17.Cálculo No.17: Cálculo del sistema de agitación

Tomando como base relaciones de la literatura, se calcularon las dimensiones del impulsor, la potencia del motor del impulsor se calcularon con el número de Reynolds y un número de potencia específico para el impulsor de cinta helicoidal de 52. De las relaciones específicas para el agitador:

$$D_a = D_t * 95\% = 1.004 \text{ m} * 95\% = 0.9543 \text{ m}$$

$$P = D_a = 0.9543 \text{ m}$$

$$W = \frac{D_a}{10} = \frac{0.9543 \text{ m}}{10} = 0.09543 \text{ m}$$

$$A = D_a = 0.9543 \text{ m}$$

$$Re = \frac{D_a^2 \frac{n}{60} \rho}{\mu} = \frac{(1.004 \text{ m})^2 * \frac{60 \text{ rpm}}{60} * 1320 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{628.56 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}} = 1.9123$$

$$N_p = \frac{K_L}{Re} = \frac{52}{1.9123} = 27.19$$

$$P = N_p * n^3 * D_a^5 * \rho = 27.19 * \left(1 \frac{\text{rad}}{\text{s}}\right)^3 * (1.004 \text{ m})^5 * 1320 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 28402.15 \text{ W} = 28.402 \text{ kW}$$

Cálculo realizado para el primer reactor en serie obtenido a la concentración de 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN.

18.Cálculo No.18: Cálculo del ajuste de datos experimentales al modelo teórico

*Cálculo para pasar el modelo cinético en términos del peso molecular:

$$M_n = n * \bar{M}_{monómero}$$

$$n = \frac{1}{1 - X_A}$$

$$M_n = \frac{1}{1 - X_A} * \bar{M}_{monómero}$$

$$X_A = 1 - \frac{\bar{M}_{monómero}}{M_n}$$

$$C_A = C_{A,0}(1 - X_A) = C_{A,0} * \frac{\bar{M}_{monómero}}{M_n}$$

$$\text{Modelo cinético: } -r_{COOH} = k C_{cat} C_{COOH}^{1.12}$$

$$\frac{1}{C_{COOH}^{0.12}} = \frac{1}{C_{COOH,0}^{0.12}} + 0.12Kt$$

$$\frac{1}{\left(C_{A,0} * \frac{\bar{M}_{monómero}}{M_n}\right)^{0.12}} = \frac{1}{C_{COOH,0}^{0.12}} + 0.12Kt$$

$$M_n = \frac{C_{COOH,0} * \bar{M}_{monómero}}{\left(\frac{1}{C_{COOH,0}^{0.12}} + 0.12Kt\right)^{1/0.12}}$$

- Datos calculados

Cuadro 54. Datos calculados de titulación de ácido láctico

Ítem	Valor
pKa ácido láctico	6.082
Concentración solución NaOH	0.4995 M
Pureza ácido láctico	73.96%

Cuadro 55. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 0.5% v/v de catalizador

0.5% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	0.14987277	3.3305061	0.20114423	1.25179043	90.2082743
5	0.09991518	2.2203374	0.13409616	1.15486264	83.2233285
3	0.09436434	2.09698532	0.12664637	1.14501156	82.5134259
1	0.06105928	1.35687286	0.08194765	1.0892625	78.4959595
0.5	0.01665253	0.37005623	0.02234936	1.02286027	73.7107889

Cuadro 56. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 0.75% v/v de catalizador

0.75% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	0.02220337	0.49340831	0.02979915	1.03071441	74.2767847
5	0.01665253	0.37005623	0.02234936	1.02286027	73.7107889
3	0.04995759	1.1101687	0.06704808	1.0718666	77.2423512
1	0.02775422	0.61676039	0.03724893	1.0386901	74.8515399
0.5	0.0388559	0.86346455	0.05214851	1.05501759	76.0281546

Cuadro 57. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 1% v/v de catalizador

1% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	0.03330506	0.74011247	0.04469872	1.04679018	75.4352595
5	0.06105928	1.35687286	0.08194765	1.0892625	78.4959595
3	0.0388559	0.86346455	0.05214851	1.05501759	76.0281546
1	0.03330506	0.74011247	0.04469872	1.04679018	75.4352595
0.5	0.01665253	0.37005623	0.02234936	1.02286027	73.7107889

Cuadro 58. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 1.25% v/v de catalizador

1.25% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	0.06105928	1.35687286	0.08194765	1.0892625	78.4959595
5	0.03330506	0.74011247	0.04469872	1.04679018	75.4352595
3	0.11101687	2.46704156	0.14899573	1.17508223	84.6804211
1	0.06105928	1.35687286	0.08194765	1.0892625	78.4959595
0.5	0.04995759	1.1101687	0.06704808	1.0718666	77.2423512

Cuadro 59. Datos calculados para el método de peso de agua directo con 1.5% v/v de catalizador

1.5% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	0.02220337	0.49340831	0.02979915	1.03071441	74.2767847
5	0.04440675	0.98681662	0.05959829	1.06337535	76.6304435
3	0.03330506	0.74011247	0.04469872	1.04679018	75.4352595
1	0.02775422	0.61676039	0.03724893	1.0386901	74.8515399
0.5	0.02220337	0.49340831	0.02979915	1.03071441	74.2767847

Cuadro 60. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 0.5% v/v de catalizador

0.5% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	---	---	---	---	---
5	0.36080483	8.017885064	0.48423612	1.93887172	139.721688
3	0.03330506	0.740112467	0.04469872	1.04679018	75.4352595
1	0.24423711	5.427491428	0.3277906	1.48763169	107.203798
0.5	0.06105928	1.356872857	0.08194765	1.0892625	78.4959595

Cuadro 61. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 0.75% v/v de catalizador

0.75% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	0.67720291	15.04895351	0.90887395	10.9738103	790.810085
5	0.64944869	14.43219312	0.87162502	7.7896797	561.350804
3	0.38855905	8.634645454	0.52148505	2.08979888	150.598012
1	0.3441523	7.647828831	0.46188676	1.85834491	133.918653
0.5	0.28309302	6.290955974	0.37993911	1.61274484	116.219876

Cuadro 62. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 1% v/v de catalizador

1% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	---	---	---	---	---
5	0.59838093	13.297354	0.80308698	5.07838439	365.965646
3	0.32194892	7.154420519	0.43208762	1.76083499	126.891756
1	0.41631326	9.251405844	0.55873399	2.2662067	163.31056
0.5	0.33860145	7.524476753	0.45443697	1.83296879	132.089963

Cuadro 63. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 1.25% v/v de catalizador

1.25% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	---	---	---	---	---
5	0.66665631	14.81458456	0.89471935	9.49842204	684.488587
3	0.32194892	7.154420519	0.43208762	1.76083499	126.891756
1	0.56618604	12.58191195	0.75987822	4.1645535	300.111885
0.5	0.01665253	0.370056234	0.02234936	1.02286027	73.7107889

Cuadro 64. Método de diferencia de peso entre oligómero y polímero con 1.5% v/v de catalizador

1.5% v/v de catalizador					
Tiempo (h)	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	XA	n	Mn promedio (g/mol)
8	0.3830082	8.511293376	0.51403527	2.05776249	148.289361
5	0.31084724	6.907716363	0.41718804	1.71581929	123.647772
3	0.29974555	6.661012207	0.40228847	1.67304786	120.565517
1	0.30529639	6.784364285	0.40973826	1.69416367	122.087194
0.5	0.07216097	1.603577013	0.09684722	1.10723238	79.7909301

Cuadro 65. Datos calculados para el método por H-RMN con 0.5% v/v de catalizador

Tiempo (h)	H+ Polímero	XA	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	n	Mn prom (g/mol)
8	2,7	0,85561497	0,10758143	2,39069846	6,92592593	499,10577
5	2,8	0,85026738	0,11156593	2,47924285	6,67857143	481,280564
3	3,1	0,8342246	0,12351942	2,74487601	6,03225806	434,705026
1	3,7	0,80213904	0,14742641	3,27614234	5,05405405	364,212319
0,5	3,8	0,79679144	0,1514109	3,36468673	4,92105263	354,627784
0	5,2	0,72192513	0,20719387	4,60430815	3,59615385	259,151073

Cuadro 66. Datos calculados para el método por H-RMN con 0.75% v/v de catalizador

Tiempo (h)	H+ Polímero	XA	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	N	Mn prom (g/mol)
8	1,4	0,92513369	0,05578296	1,23962143	13,3571429	962,561129
5	3,7	0,80213904	0,14742641	3,27614234	5,05405405	364,212319
3	3,9	0,79144385	0,1553954	3,45323111	4,79487179	345,534764
1	4	0,78609626	0,1593799	3,5417755	4,675	336,896395
0,5	5,3	0,71657754	0,21117836	4,69285254	3,52830189	254,26143
0	5,2	0,72192513	0,20719387	4,60430815	3,59615385	259,151073

Cuadro 67. Datos calculados para el método por H-RMN con 1% v/v de catalizador

Tiempo (h)	H+ Polímero	XA	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	N	Mn prom (g/mol)
8	1,4	0,92513369	0,05578296	1,23962143	13,3571429	962,561129
5	2,3	0,87700535	0,09164344	2,03652091	8,13043478	585,906774
3	3,9	0,79144385	0,1553954	3,45323111	4,79487179	345,534764
1	4,3	0,77005348	0,17133339	3,80740867	4,34883721	313,391995
0,5	4,6	0,7540107	0,18328688	4,07304183	4,06521739	292,953387
0	5,2	0,72192513	0,20719387	4,60430815	3,59615385	259,151073

Cuadro 68. Datos calculados para el método por H-RMN con 1.25% v/v de catalizador

Tiempo (h)	H+ Polímero	XA	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	N	Mn prom (g/mol)
8	2,3	0,87700535	0,09164344	2,03652091	8,13043478	585,906774
5	2,8	0,85026738	0,11156593	2,47924285	6,67857143	481,280564
3	2,9	0,84491979	0,11555043	2,56778724	6,44827586	464,684683
1	4,2	0,77540107	0,16734889	3,71886428	4,45238095	320,85371
0,5	4,5	0,75935829	0,17930238	3,98449744	4,15555556	299,463462
0	5,2	0,72192513	0,20719387	4,60430815	3,59615385	259,151073

Cuadro 69. Datos calculados para el método por H-RMN con 1.5% v/v de catalizador

Tiempo (h)	H+ Polímero	XA	Mol COOH	[COOH] (mol/L)	N	Mn prom (g/mol)
8	2,4	0,87165775	0,09562794	2,1250653	7,79166667	561,493992
5	2,5	0,86631016	0,09961244	2,21360969	7,48	539,034232
3	2,8	0,85026738	0,11156593	2,47924285	6,67857143	481,280564
1	4,3	0,77005348	0,17133339	3,80740867	4,34883721	313,391995
0,5	5,3	0,71657754	0,21117836	4,69285254	3,52830189	254,26143
0	5,2	0,72192513	0,20719387	4,60430815	3,59615385	259,151073

Cuadro 70. Datos calculados para determinar la constante cinética para el método por H-RMN

Orden de reacción 1.12		
$1/(CA^{0.12})$	t (h)	k
0,97455266	8	$11.226 \frac{L^{1.12}}{mol^{1.12} h}$
0,918191642	5	
0,861812765	3	
0,85177416	1	
0,84490861	0.5	

Cuadro 71. Datos calculados para el dimensionamiento del reactor

Ítem	Método H-RMN (1% v/v de catalizador)
Concentración catalizador (mol/L)	0.03088
Concentración oligómero inicial (mol/L)	1.7314
XA oligómero	0.8707
XA esperado polímero	0.999
XA total	0.1283
Espacio-tiempo total (h)	80.59
Flujo reactor (m ³ /h)	0.1297
Volumen reactor 1 (m ³)	0.796
Volumen reactor 2 (m ³)	2.435
Volumen reactor 3 (m ³)	7.223
Diámetro reactor 1 (m)	1.004
Diámetro reactor 2 (m)	1.458
Diámetro reactor 3 (m)	2.095
Altura reactor 1 (m)	1.205
Altura reactor 2 (m)	1.750
Altura reactor 3 (m)	2.514
Diámetro agitador 1 (m)	0.954
Diámetro agitador 2 (m)	1.385
Diámetro agitador 3 (m)	1.990
Ancho hélice agitador 1 (m)	0.0954
Ancho hélice agitador 2 (m)	0.138
Ancho hélice agitador 3 (m)	0.199
Velocidad agitadores (rpm)	60
Número de Reynolds agitador 1	1.912
Número de Reynolds agitador 2	4.030
Número de Reynolds agitador 3	8.319
Potencia agitador 1 (kW)	28.402
Potencia agitador 2 (kW)	86.893
Potencia agitador 3 (kW)	257.731

- Gráficas

Figura 58. Peso molecular de polímero con 0.5% de catalizador con el método de peso de agua

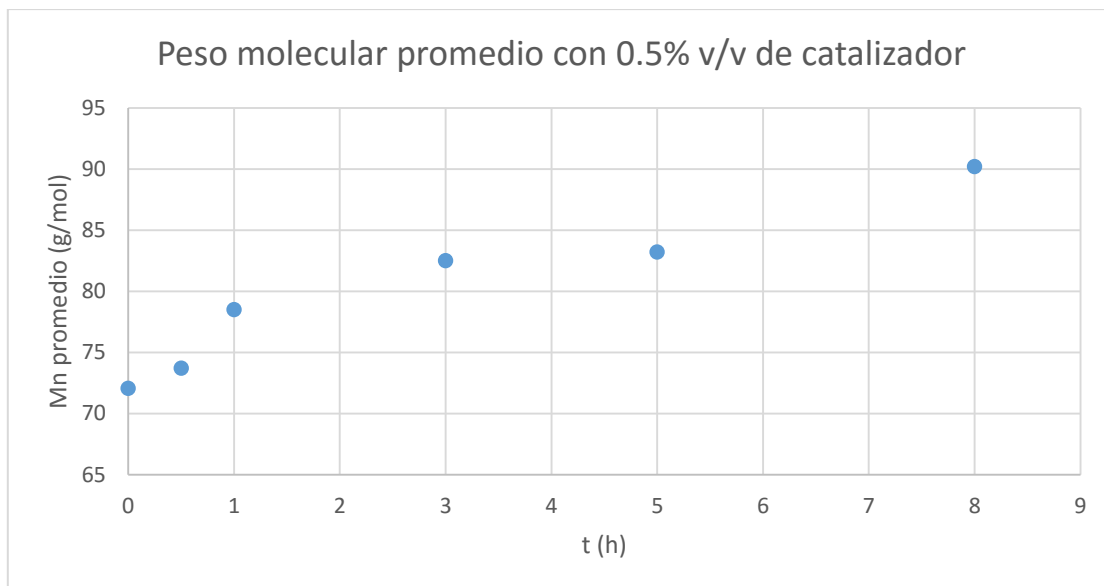


Figura 59. Conversión oligómero a polímero con 0.5% de catalizador con el método de peso de agua

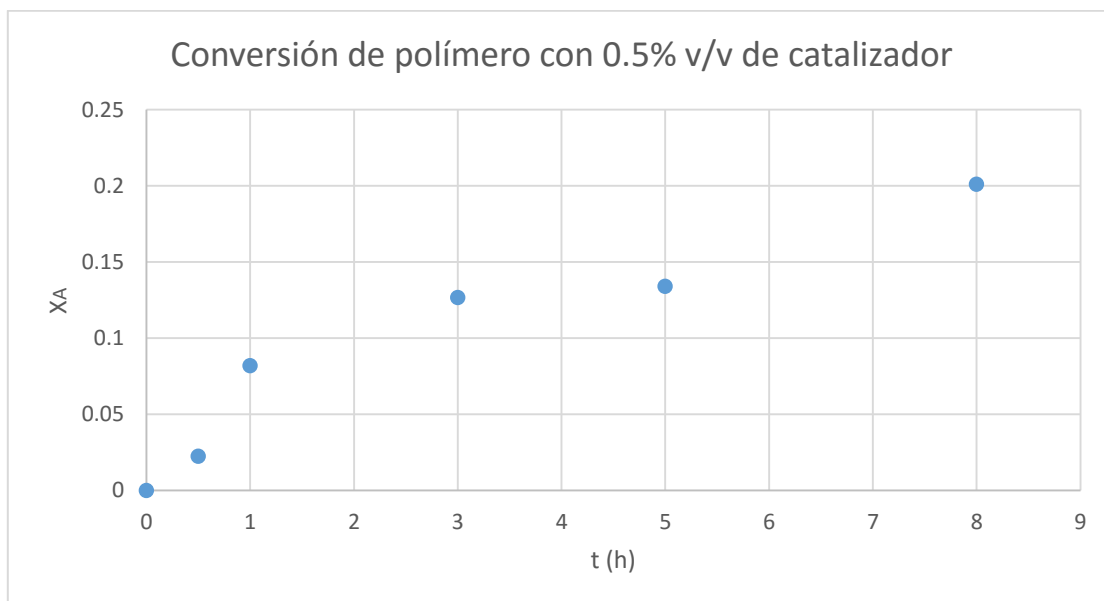


Figura 60. Concentración de COOH con 0.5% de catalizador con el método de peso de agua

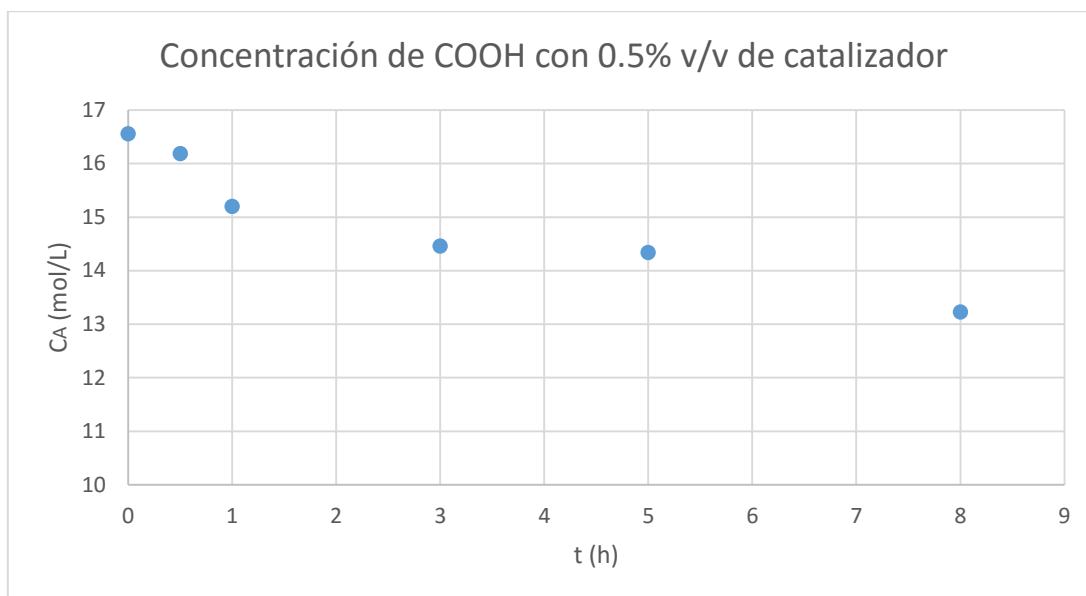


Figura 61. Peso molecular de polímero con 0.75% de catalizador con método de diferencia de pesos

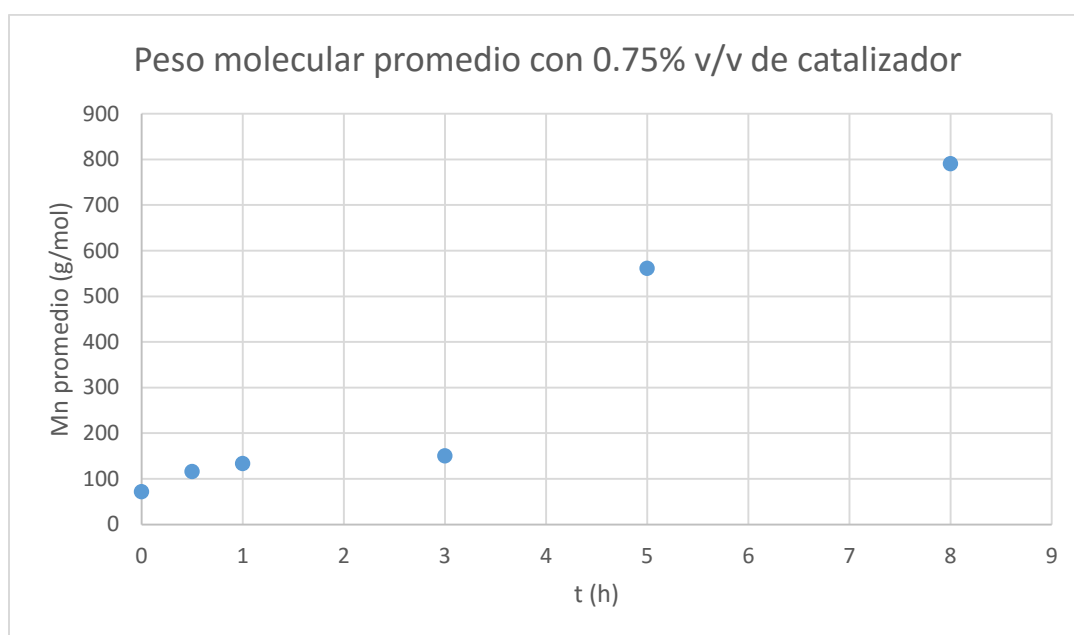


Figura 62. Conversión oligómero polímero con 0.75% de catalizador con método diferencia de pesos

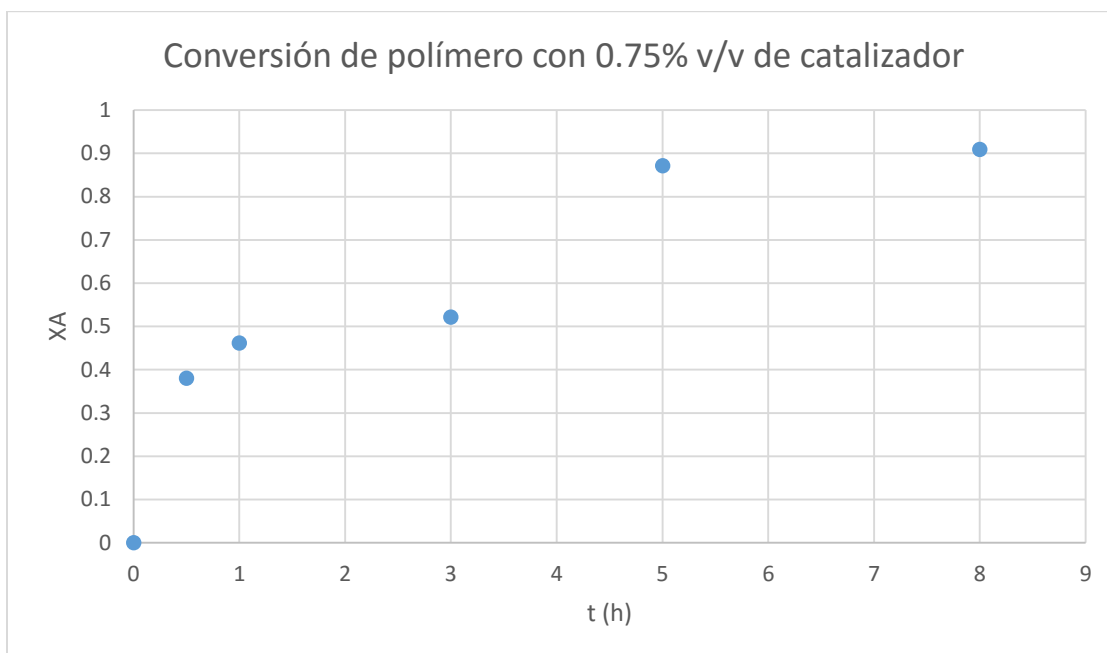


Figura 63. Concentración de COOH con 0.75% de catalizador con método de diferencia de pesos

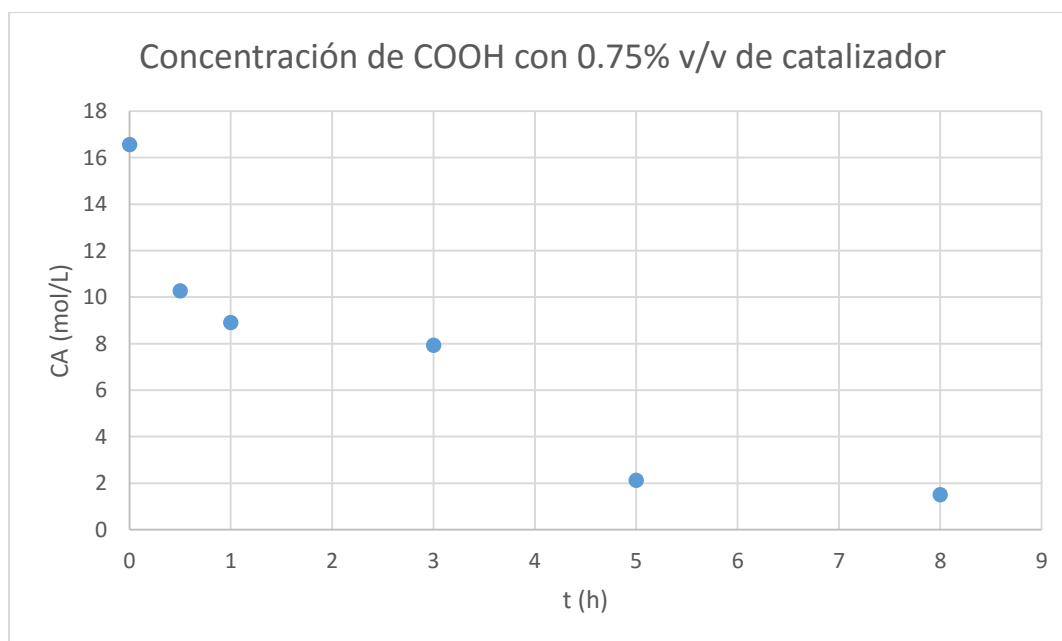


Figura 64. Peso molecular de polímero obtenido con 1% v/v de catalizador con el método por H-RMN

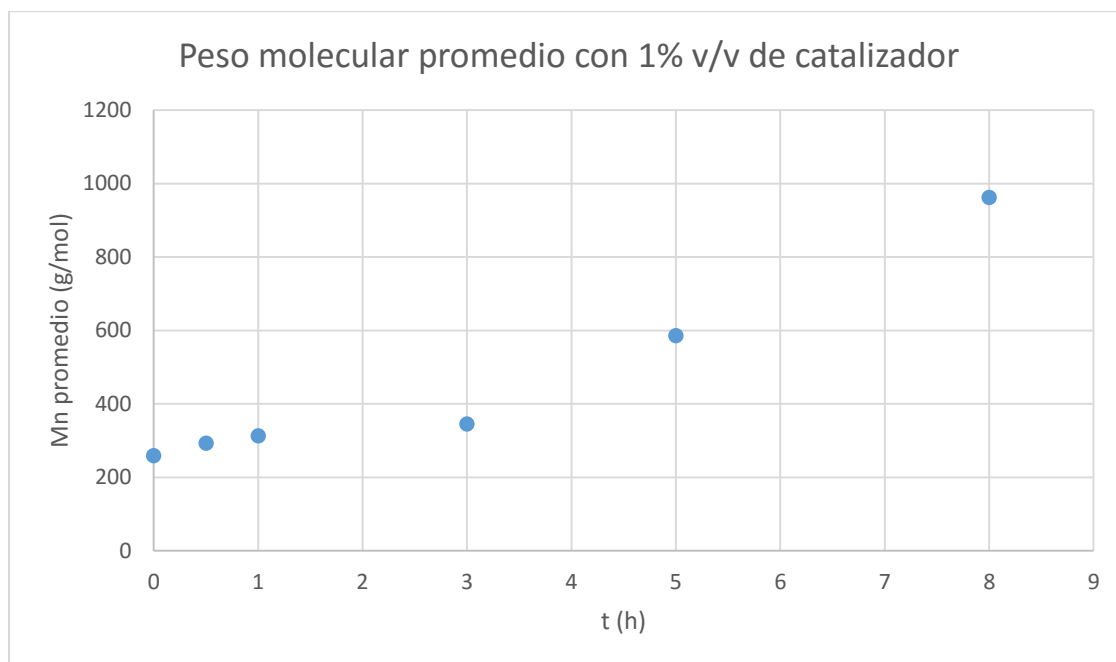


Figura 65. Conversión de oligómero a polímero con 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN

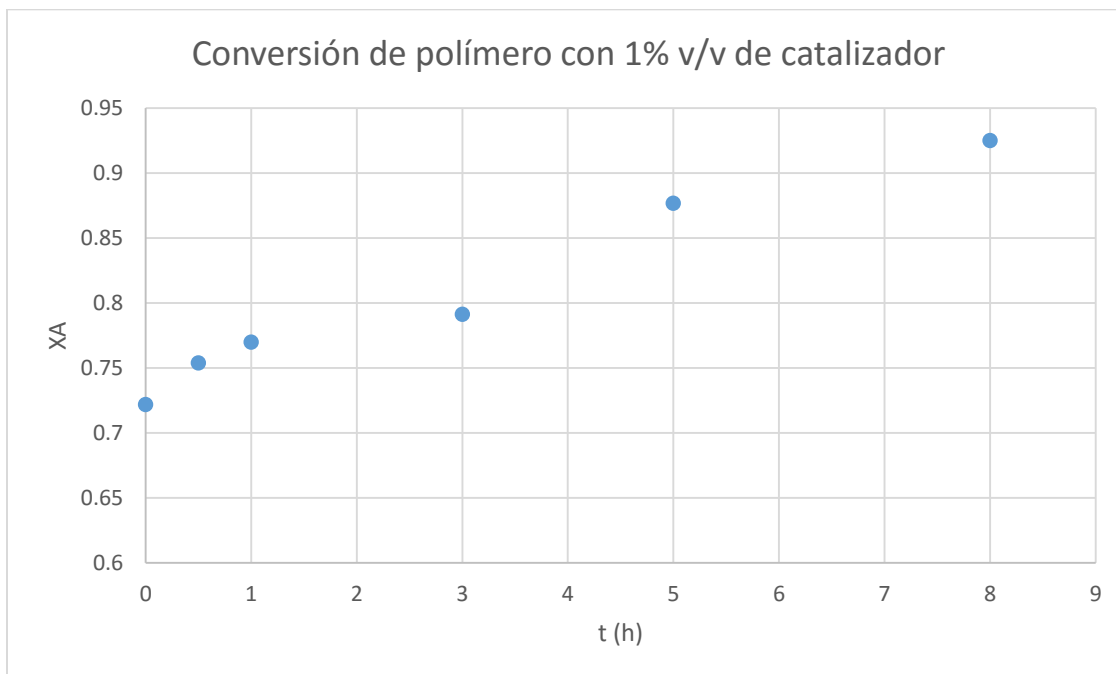


Figura 66. Concentración de COOH con el tiempo con 1% v/v de catalizador con el método de H-RMN

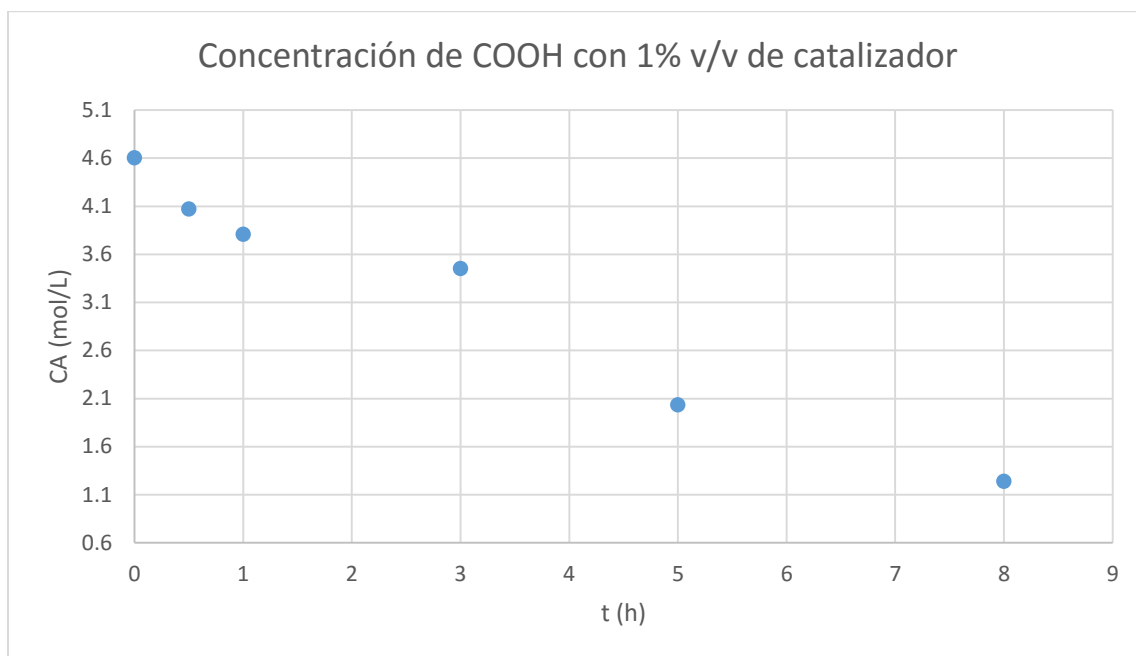


Figura 67. Determinación de constante cinética con 1% de catalizador con método de H-RMN

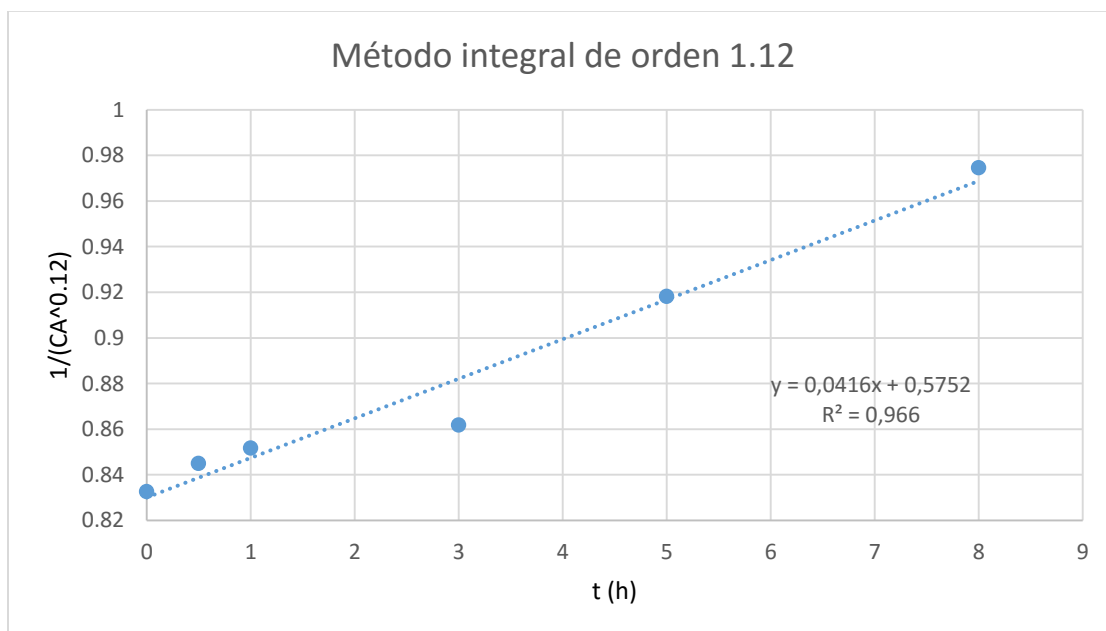


Figura 68. H-RMN del ácido láctico

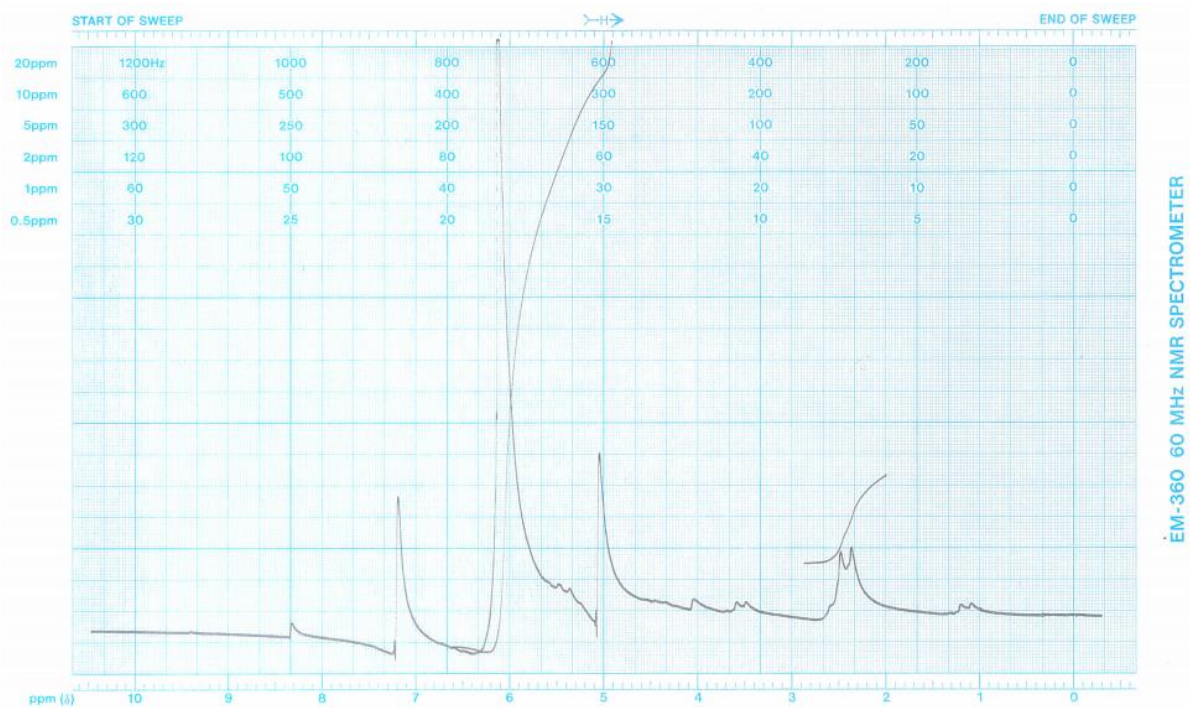


Figura 69. H-RMN del oligómero

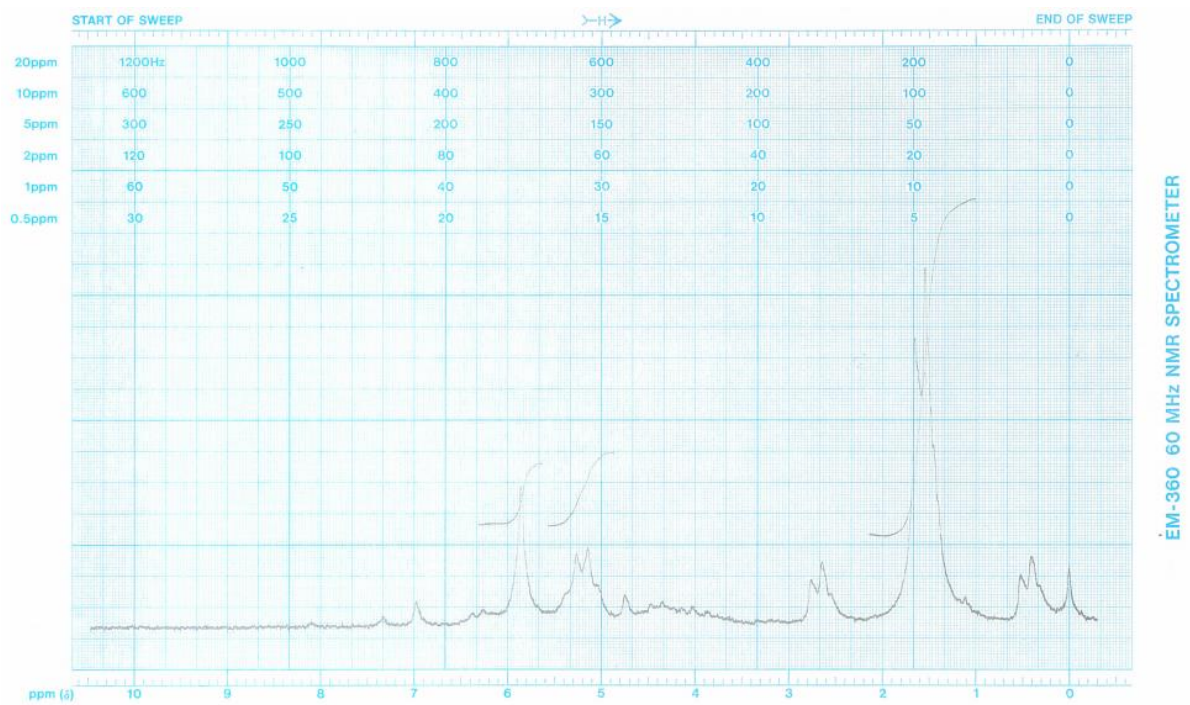


Figura 70. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 0.5 h

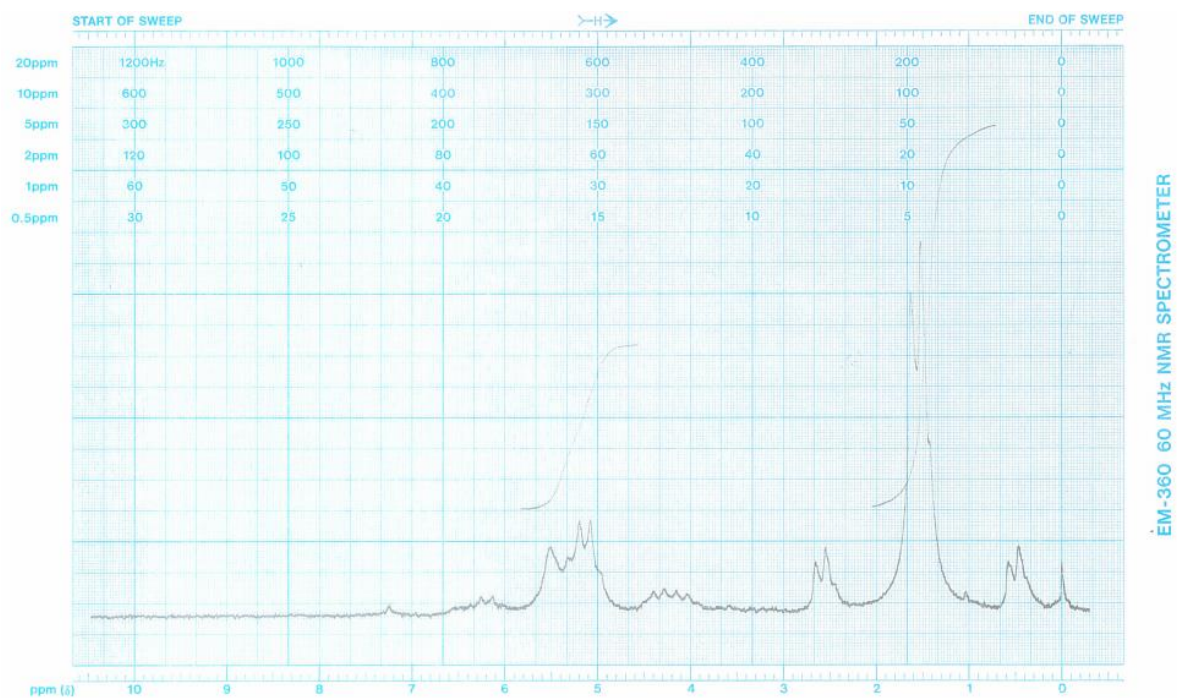


Figura 71. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 8 h

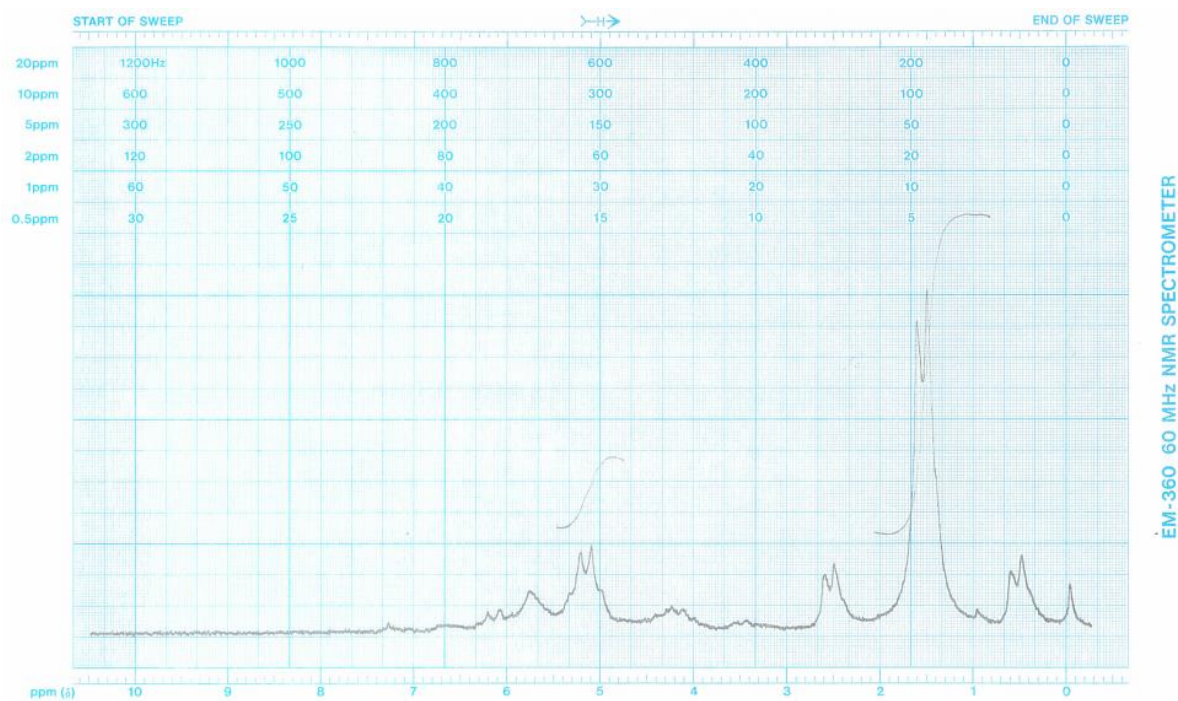


Figura 72. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 8 h

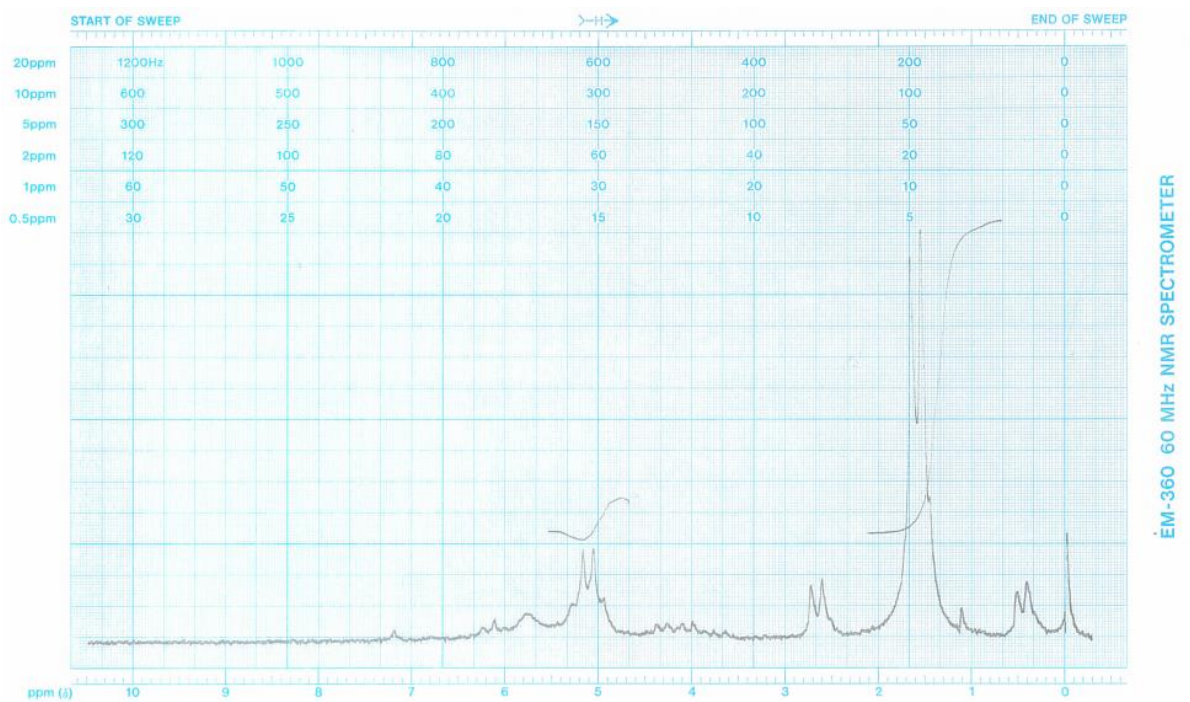


Figura 73. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 8 h

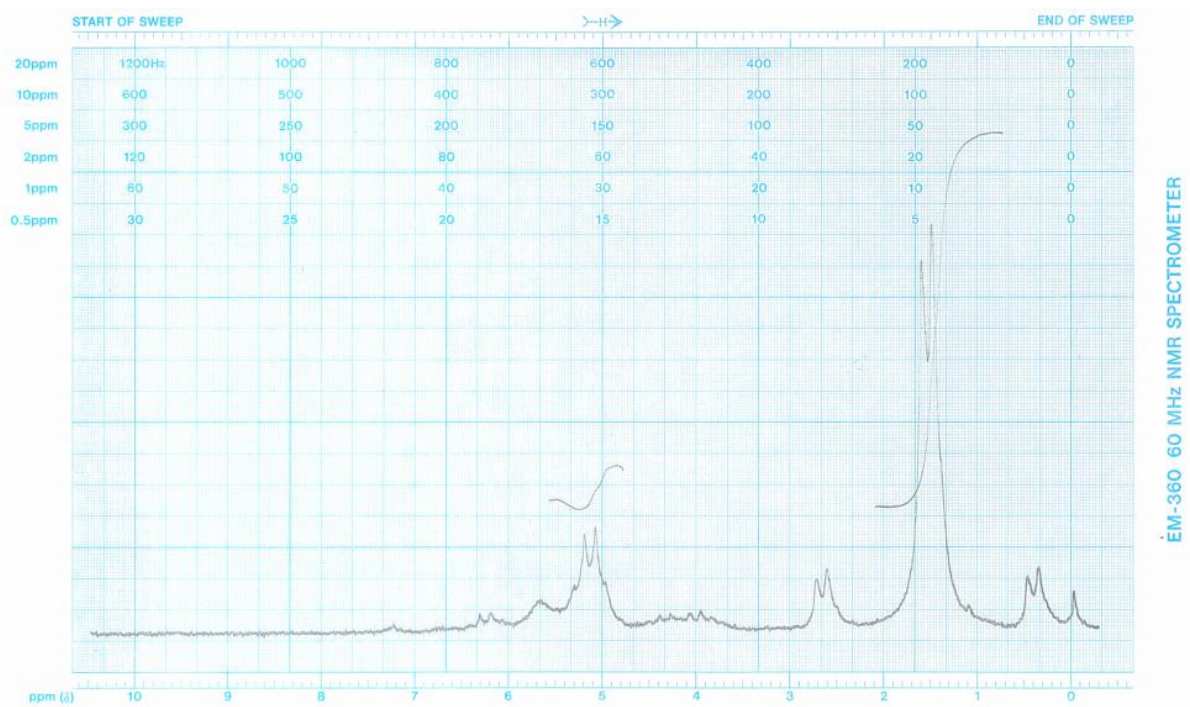


Figura 74. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 0.5 h

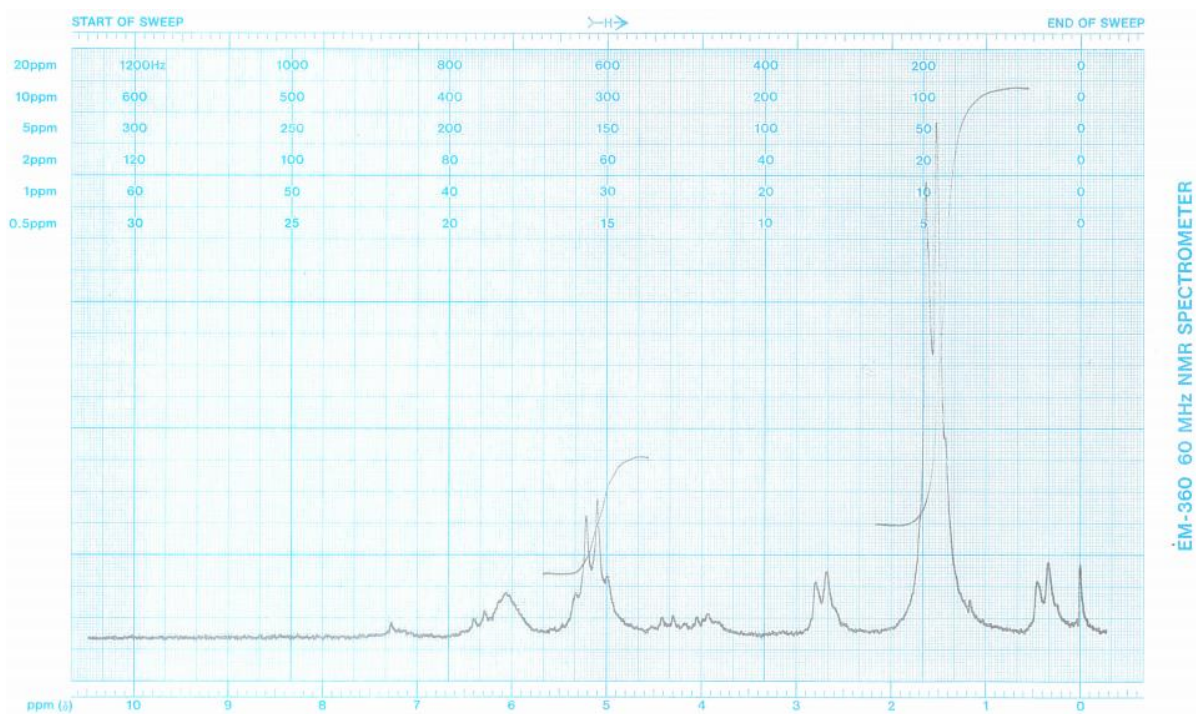


Figura 75. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 8 h

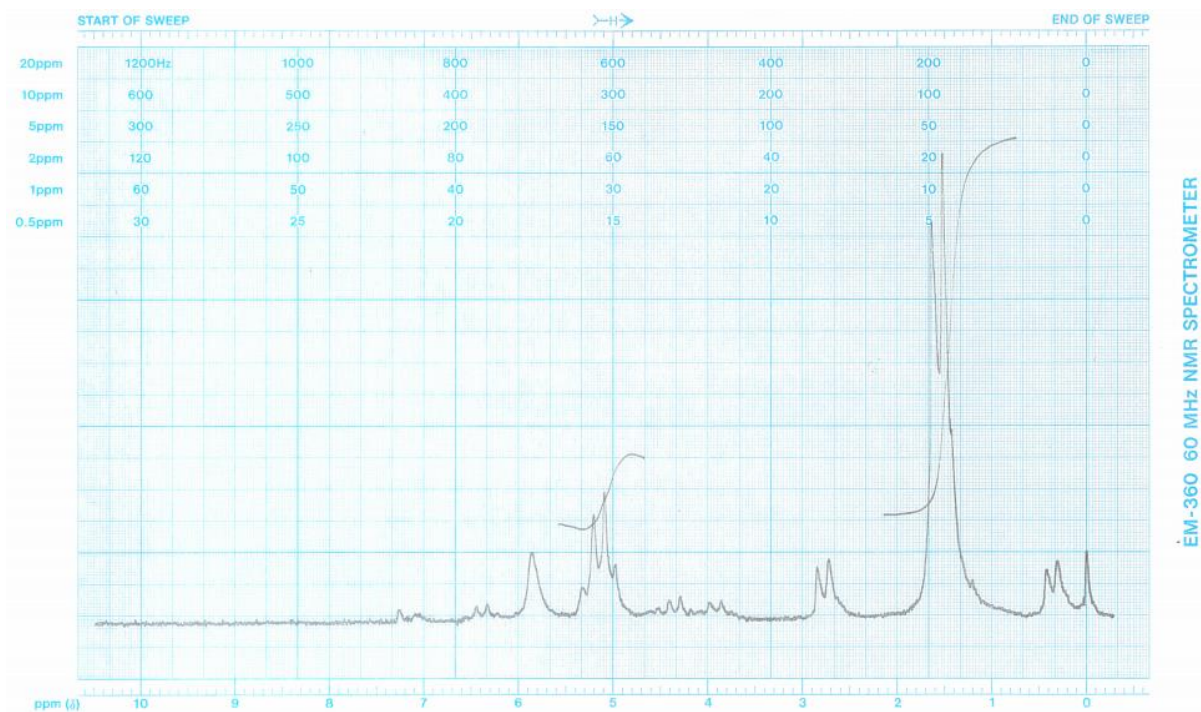


Figura 76. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 5 h

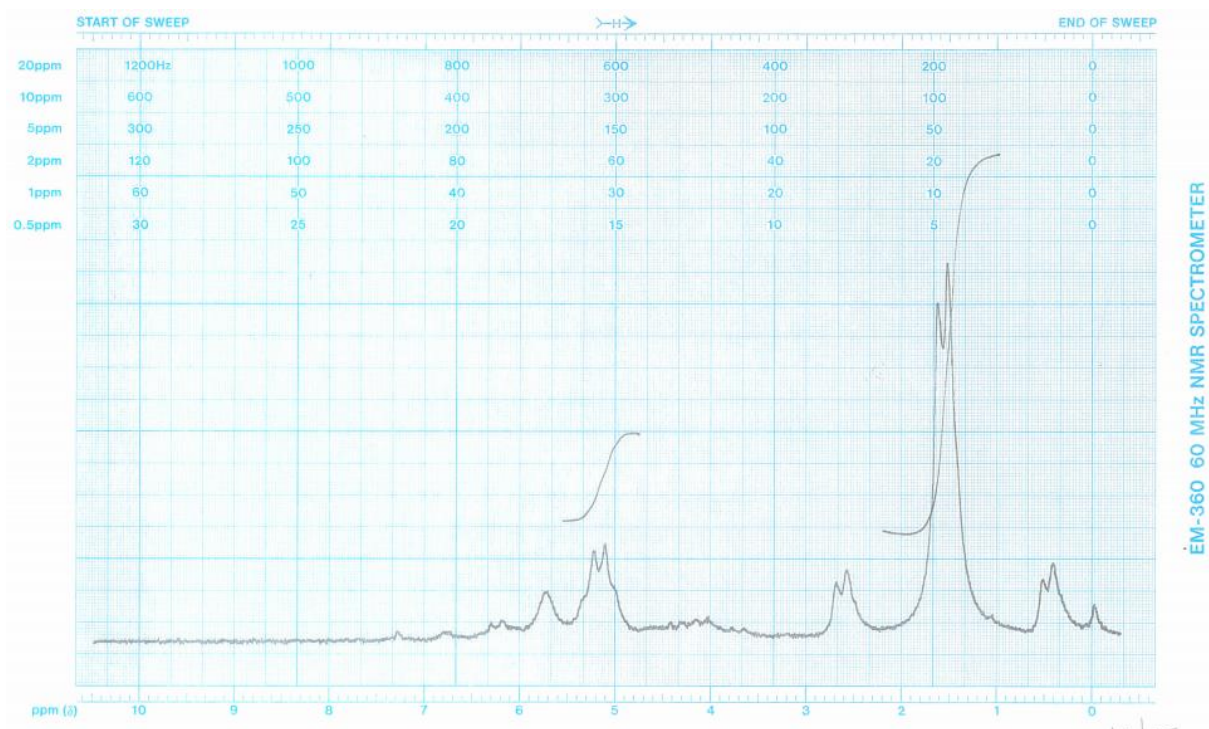


Figura 77. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 0.5 h

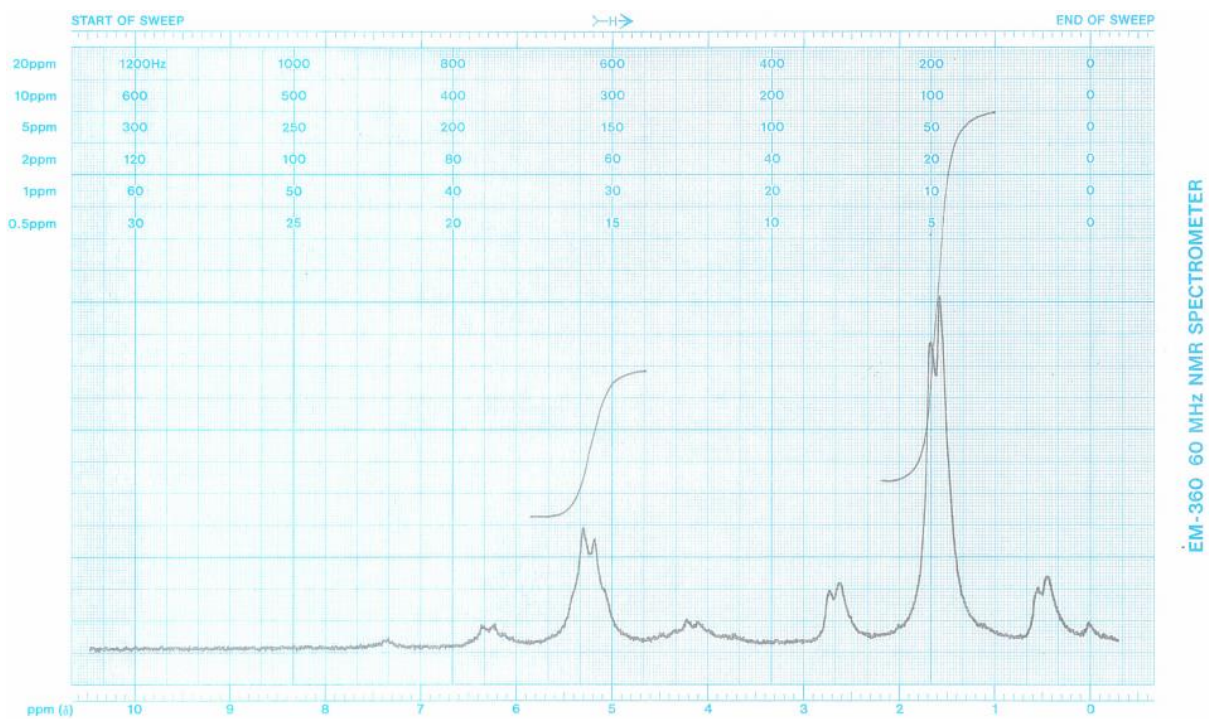


Figura 78. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 5 h

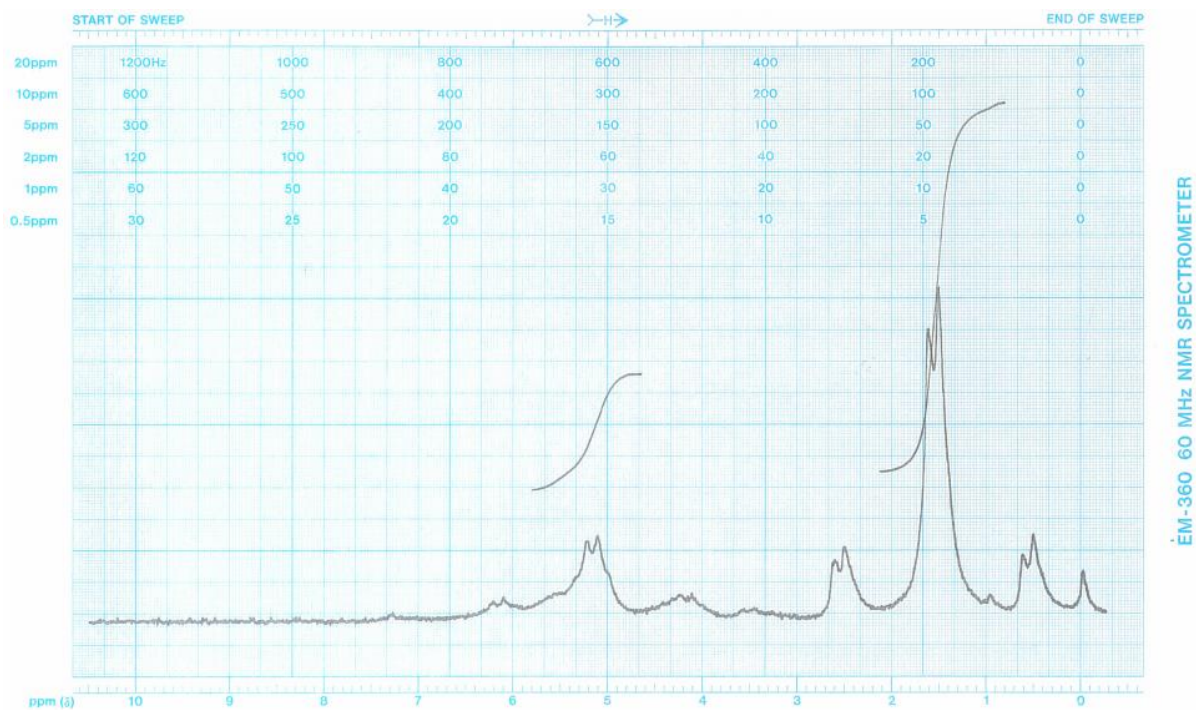


Figura 79. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 8 h

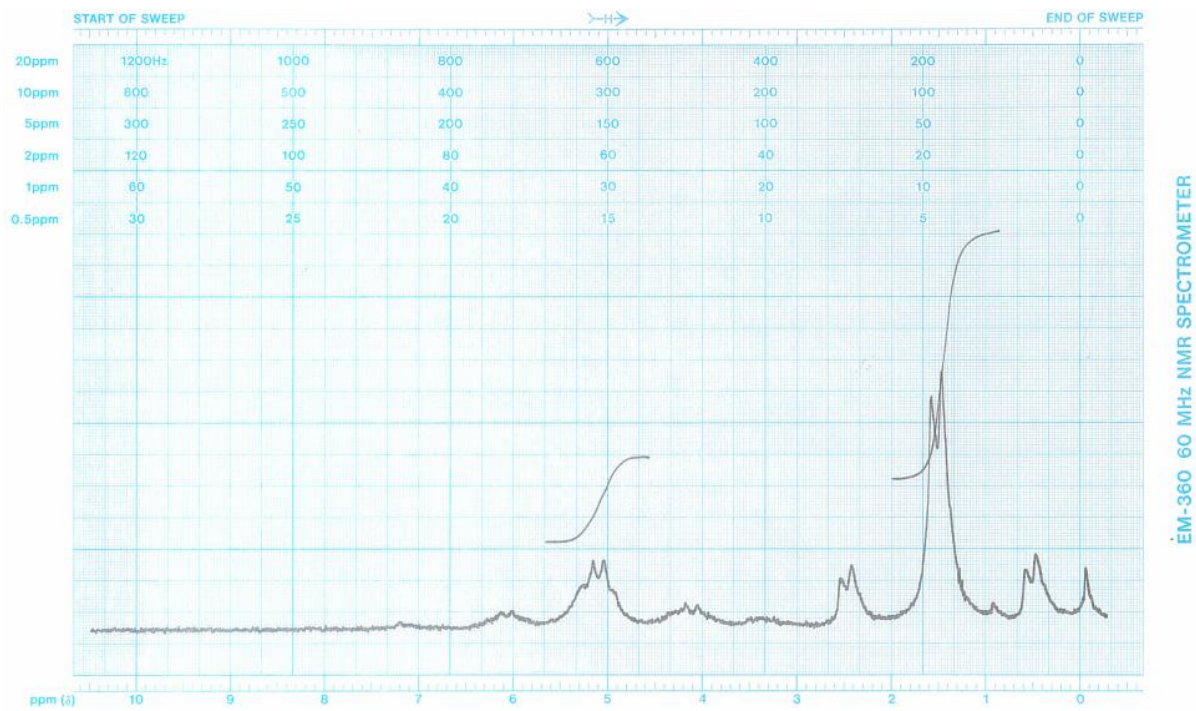


Figura 80. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 3 h

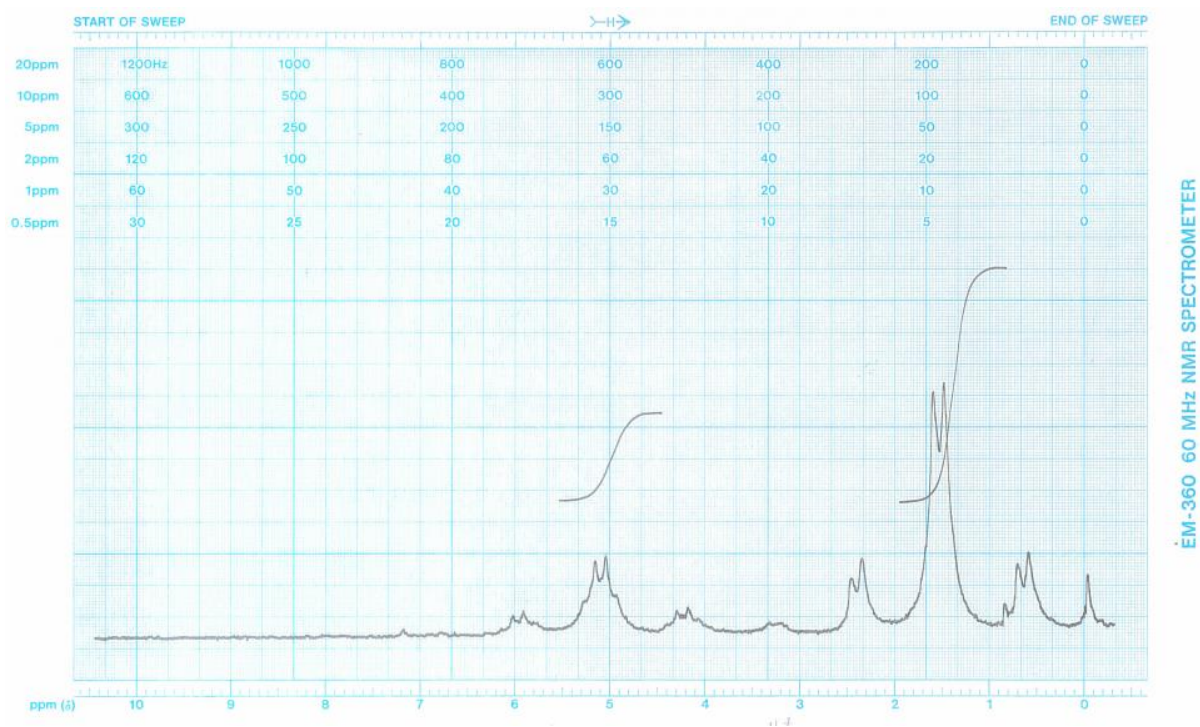


Figura 81. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 0.5 h

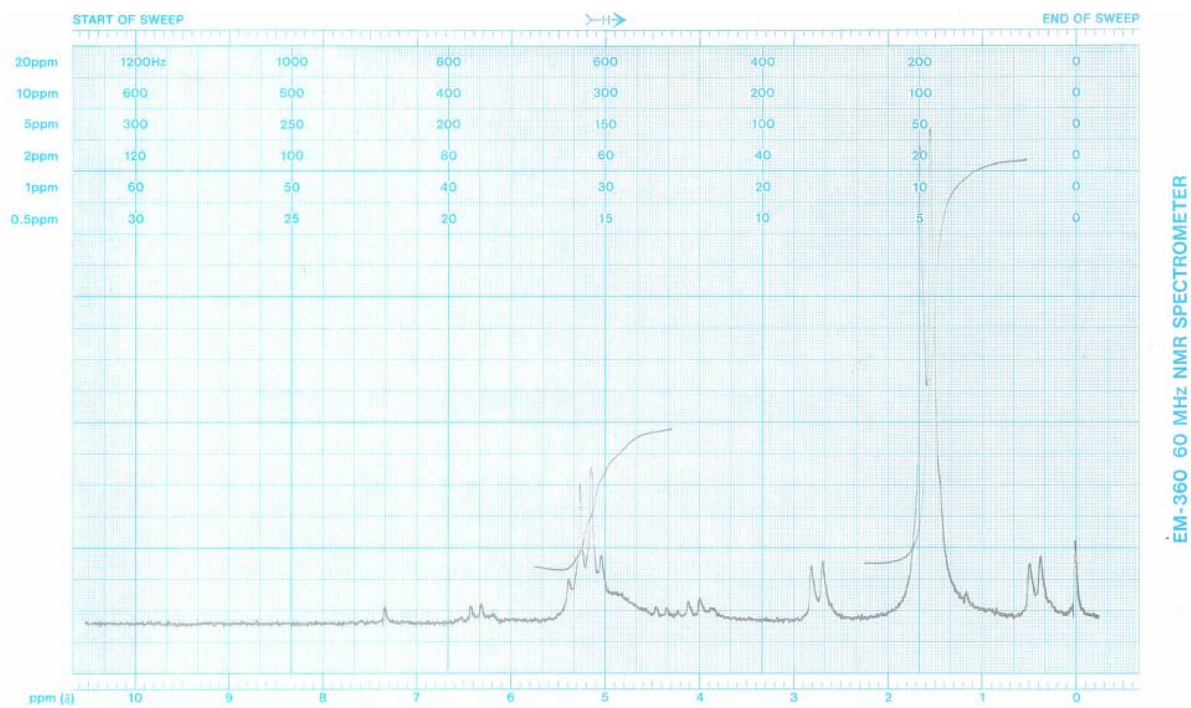


Figura 82. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 3 h

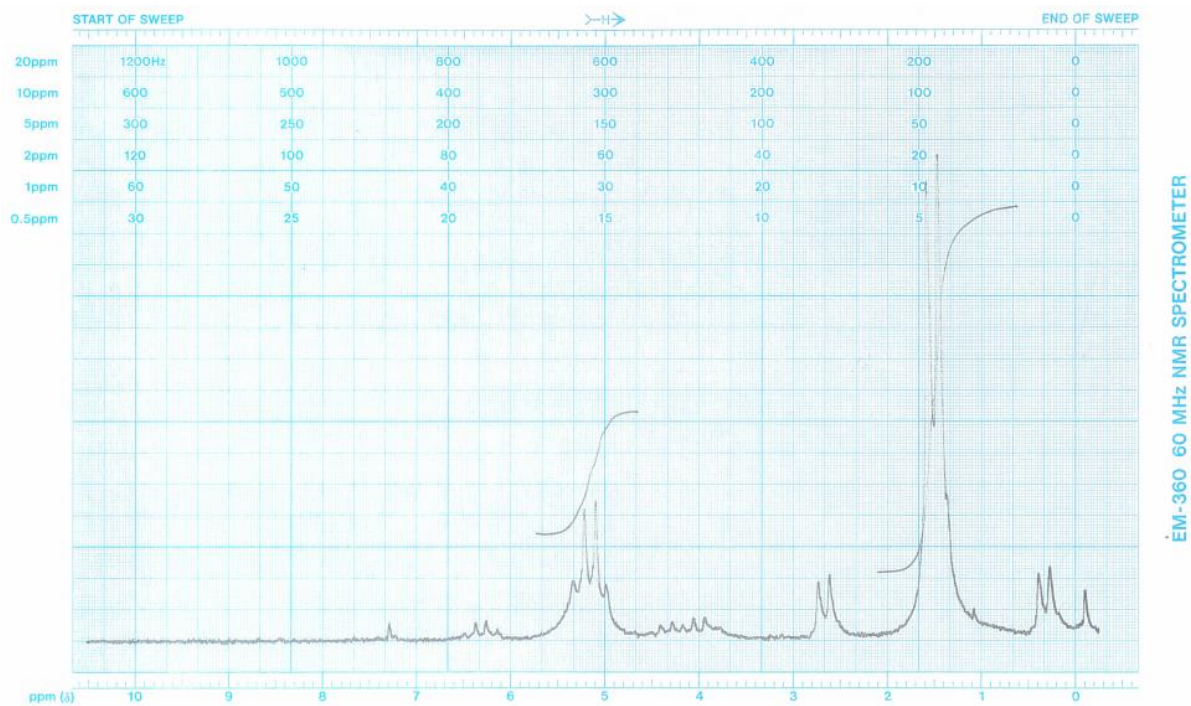


Figura 83. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 1 h

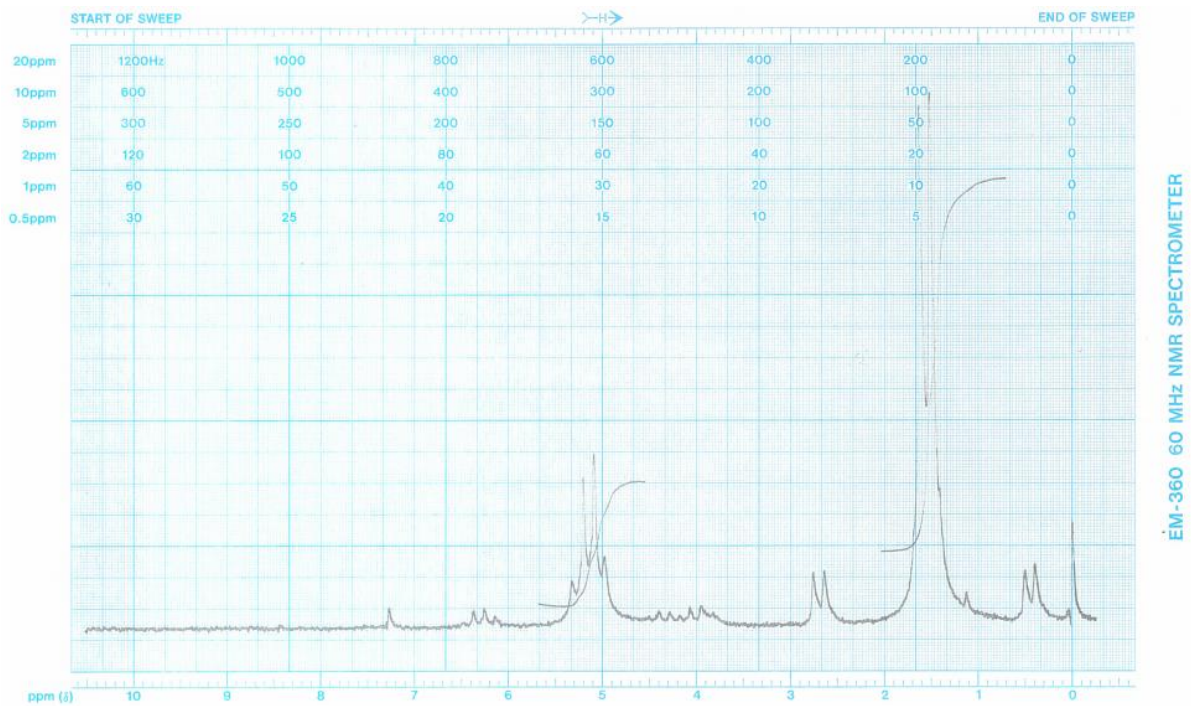


Figura 84. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 1 h

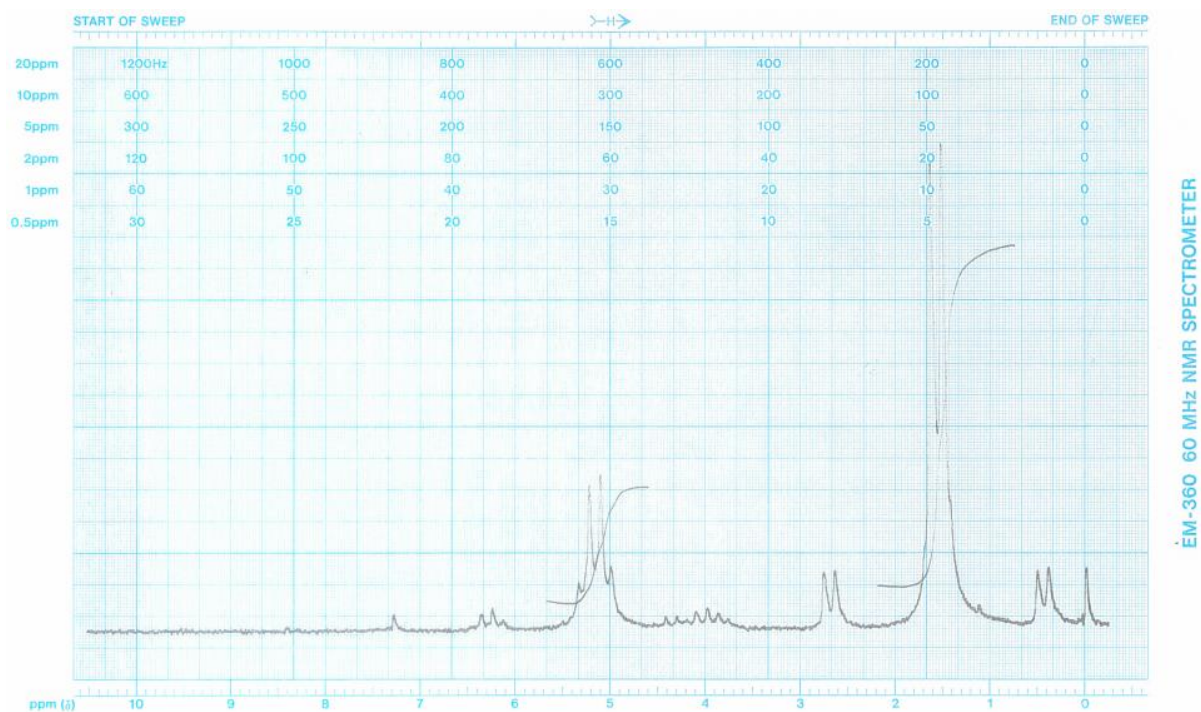


Figura 85. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 1 h

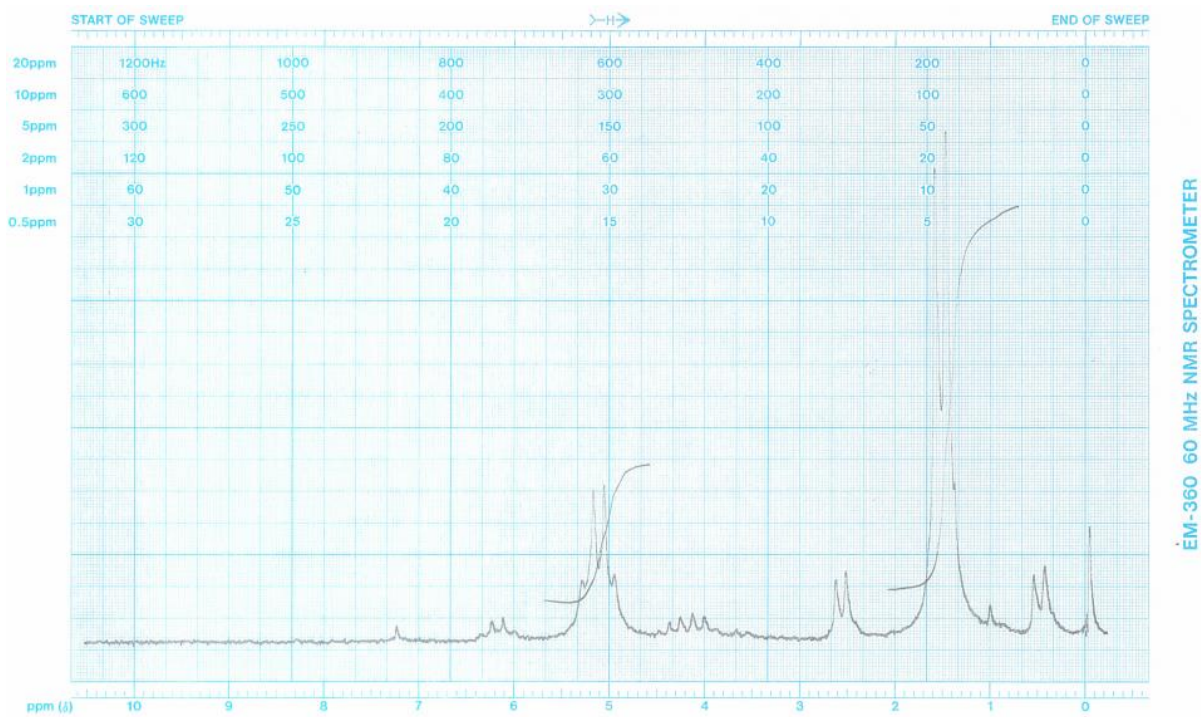


Figura 86. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 3 h

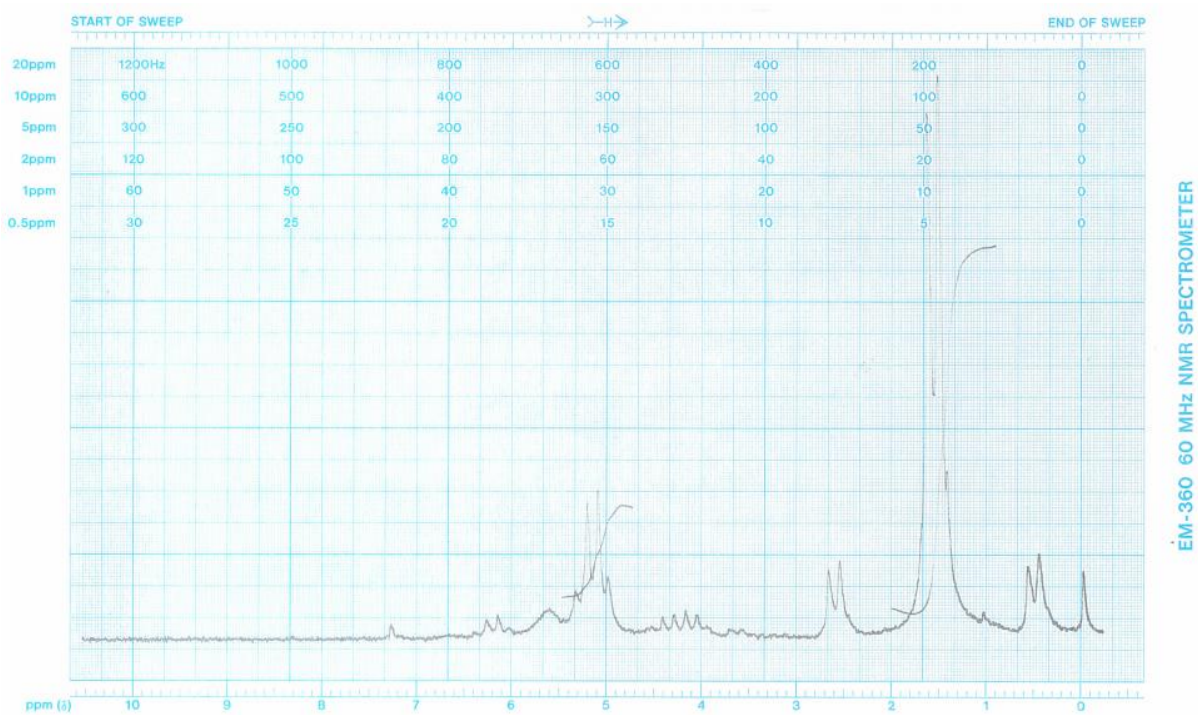


Figura 87. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 1 h

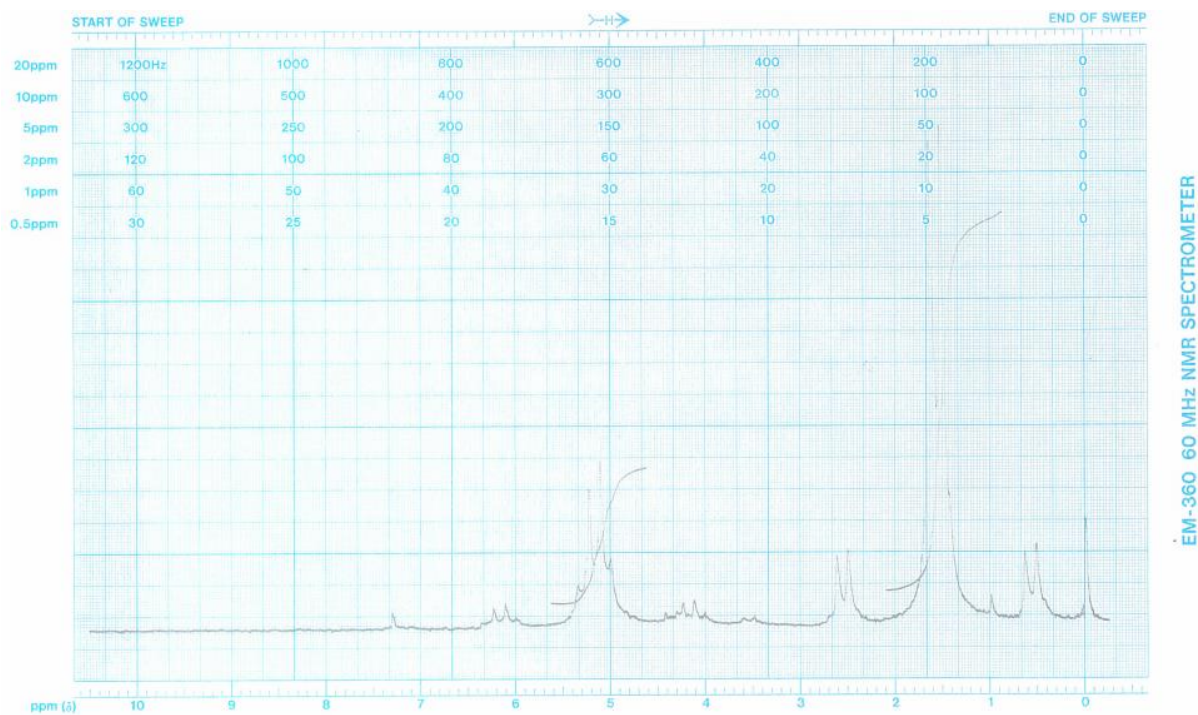


Figura 88. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 0.5 h

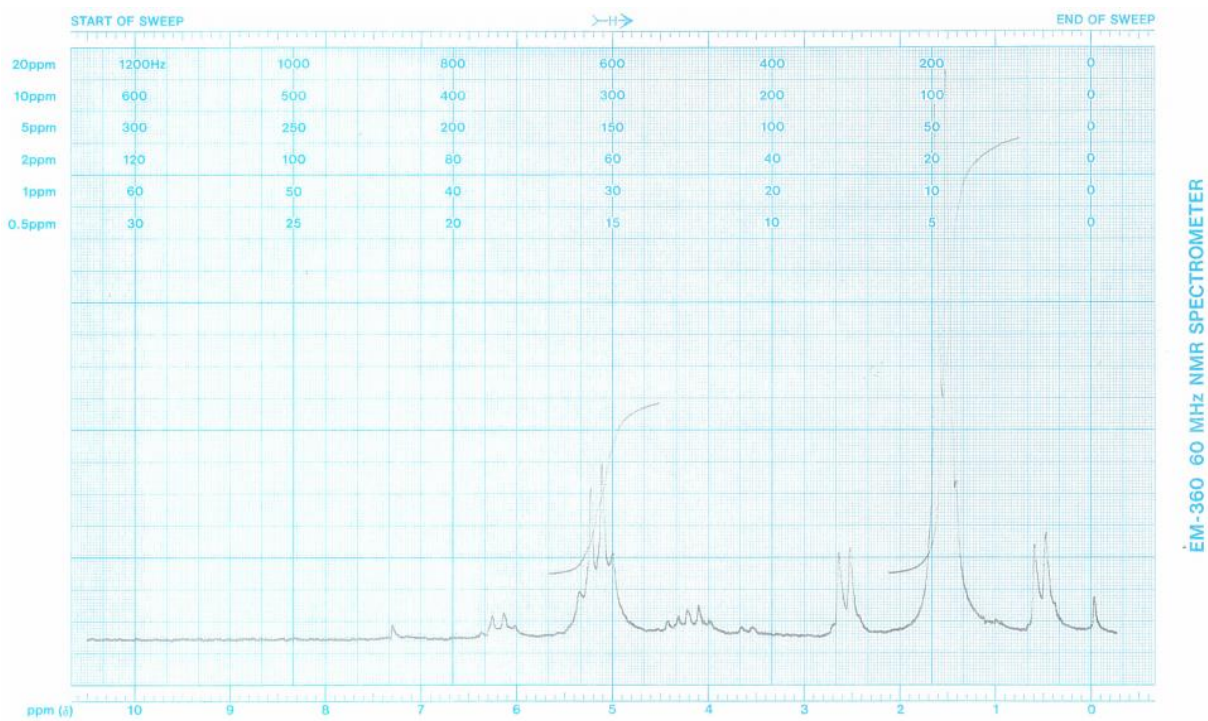


Figura 89. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 3 h

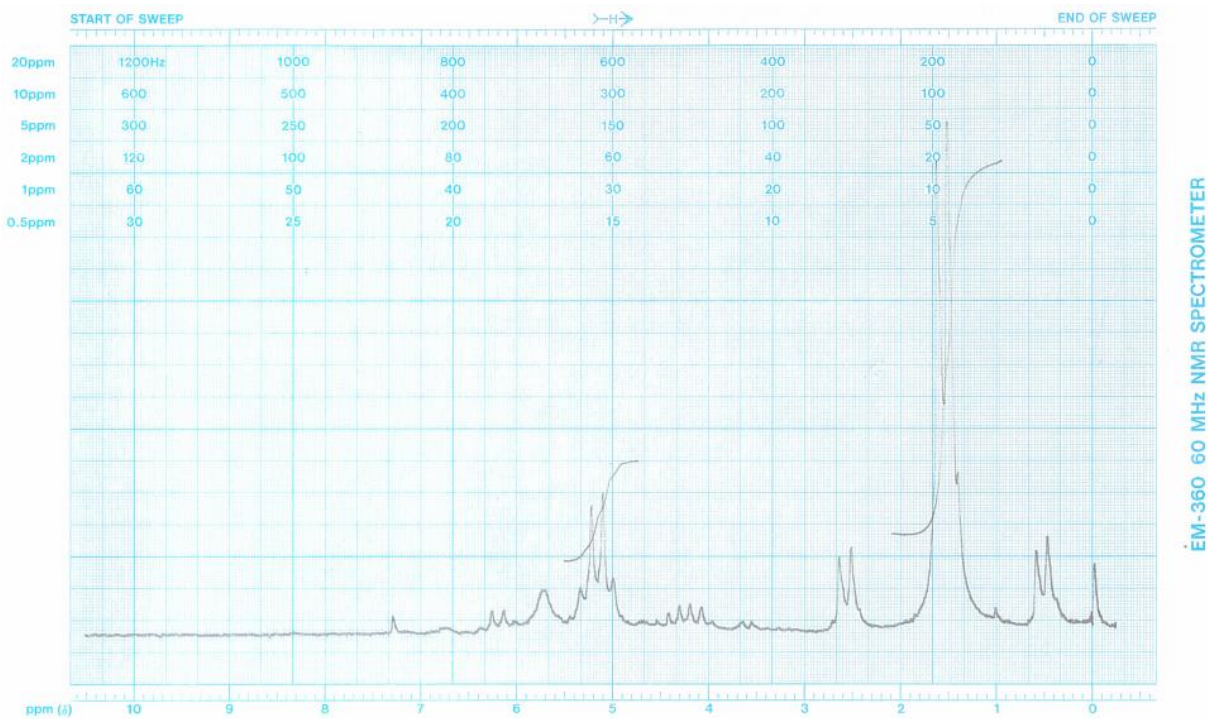


Figura 90. H-RMN de polímero con 0.75% catalizador y 3 h

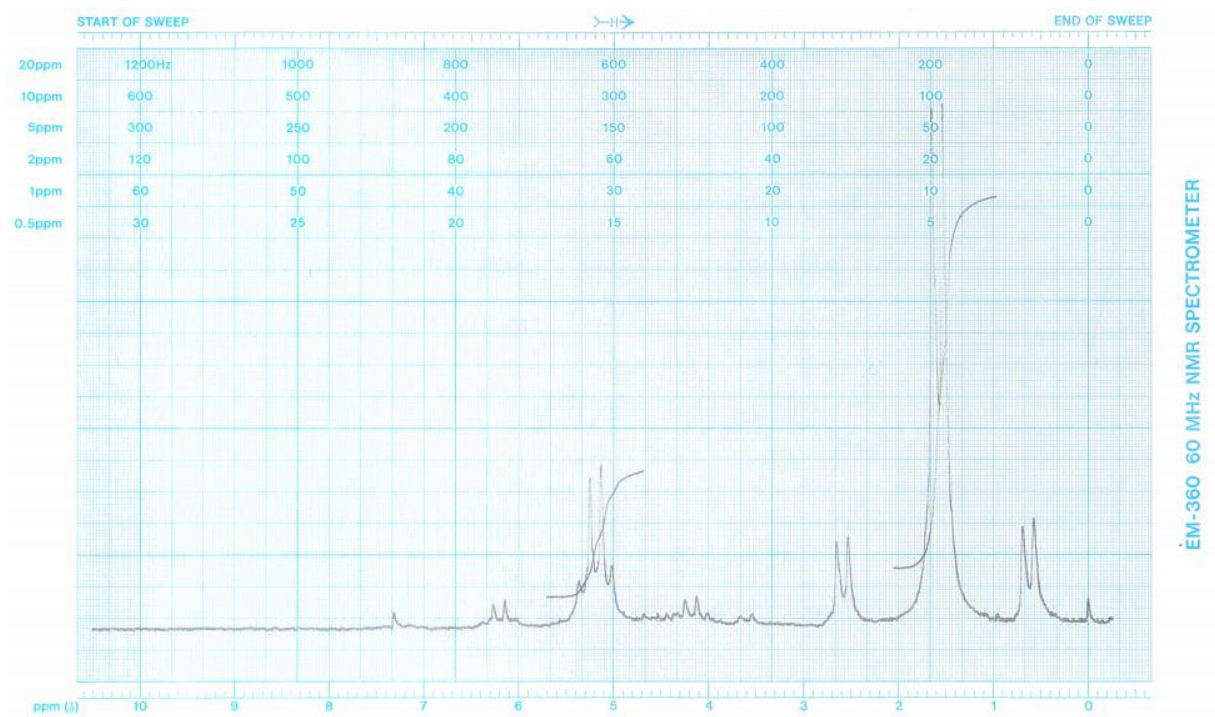


Figura 91. H-RMN de polímero con 1.5% catalizador y 5 h

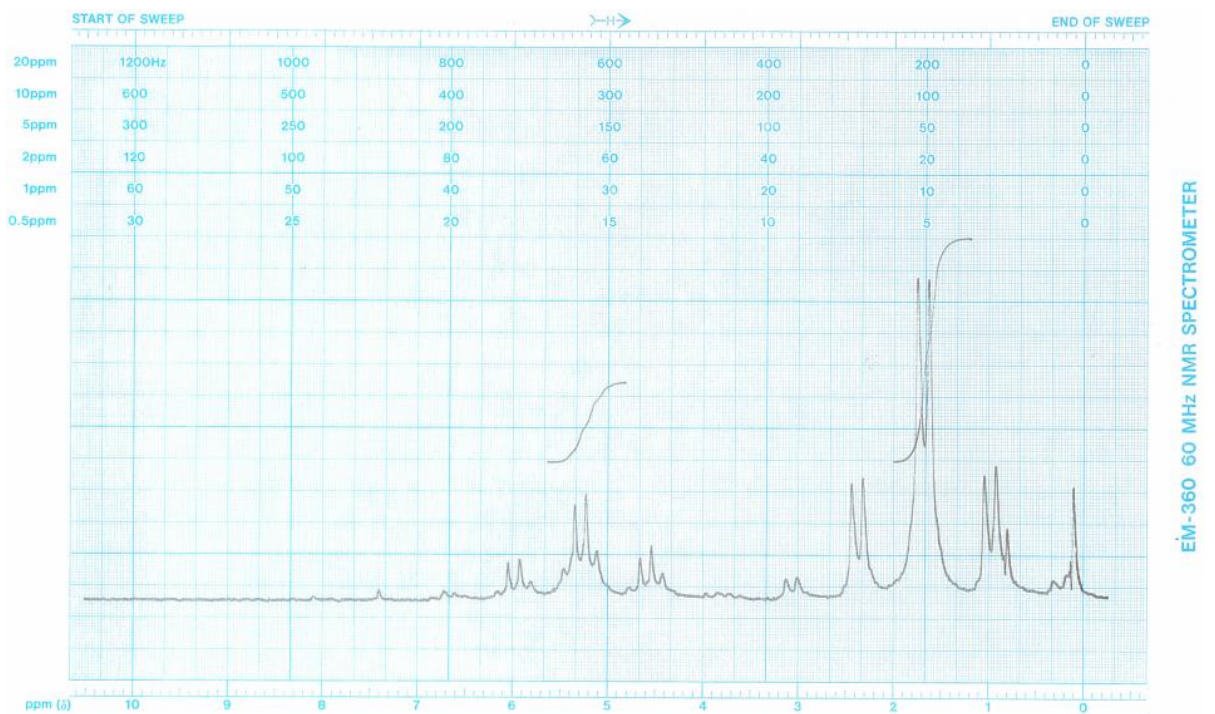


Figura 92. H-RMN de polímero con 1.25% catalizador y 1 h

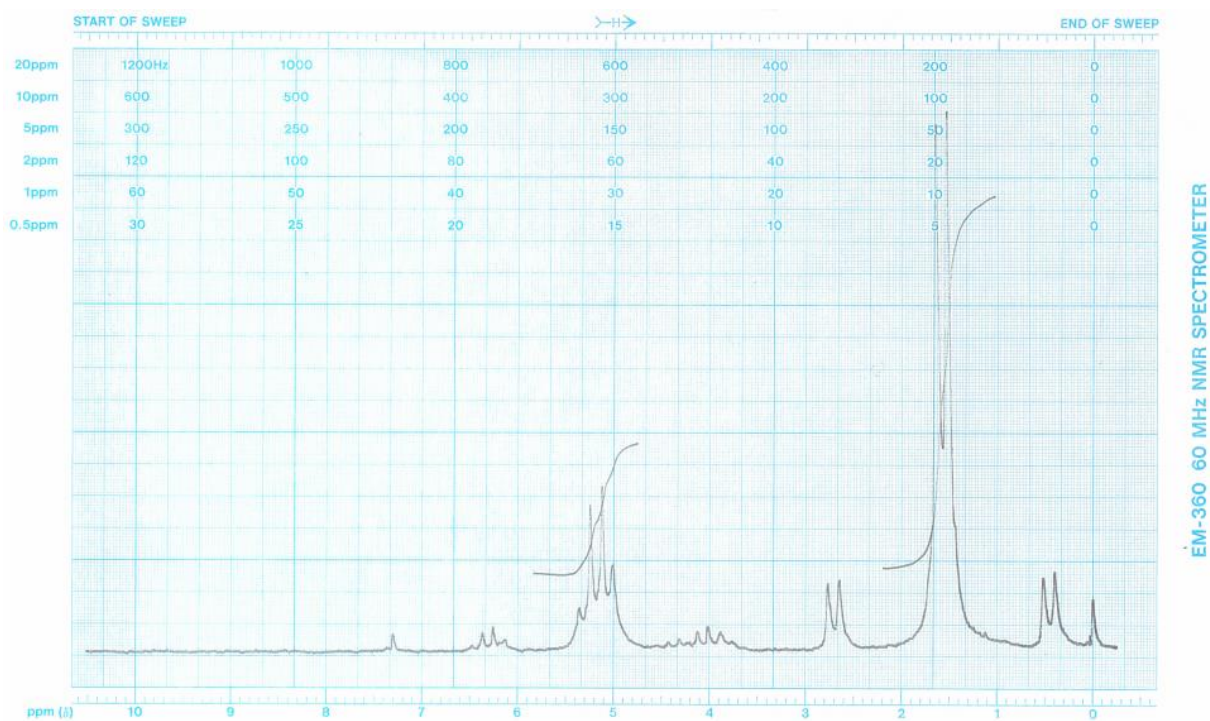


Figura 93. H-RMN de polímero con 1% catalizador y 5 h

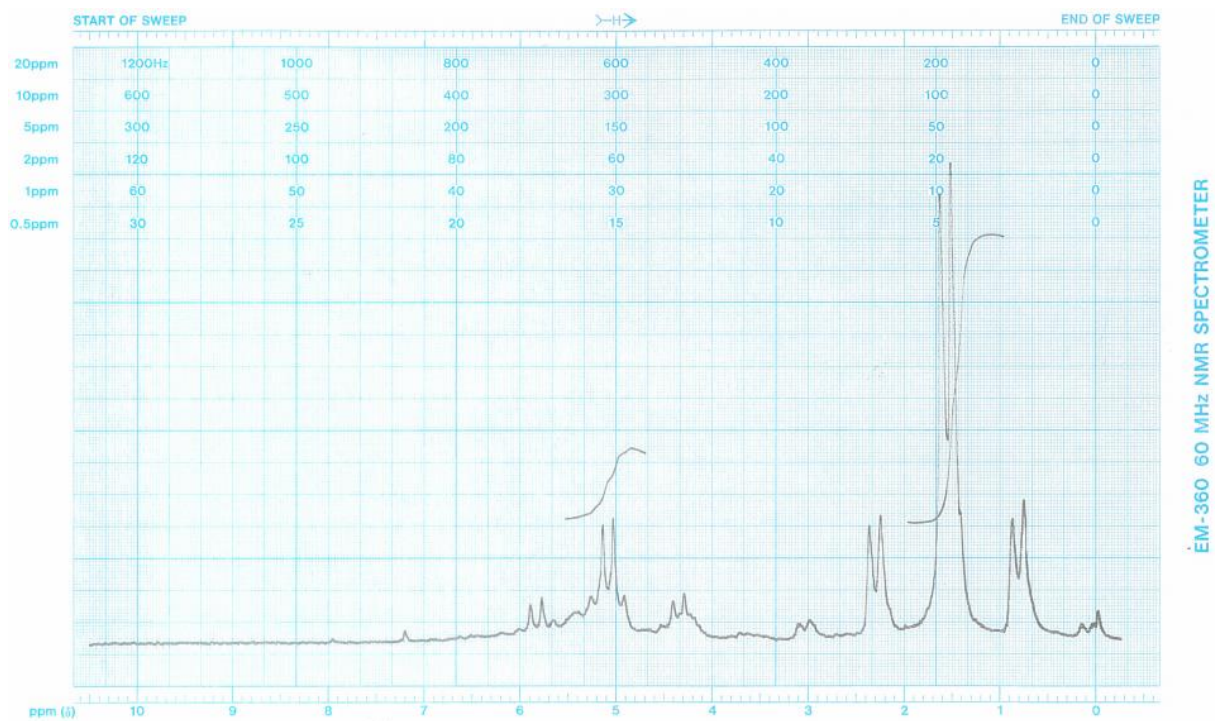


Figura 94. H-RMN de polímero con 0.5% catalizador y 5 h

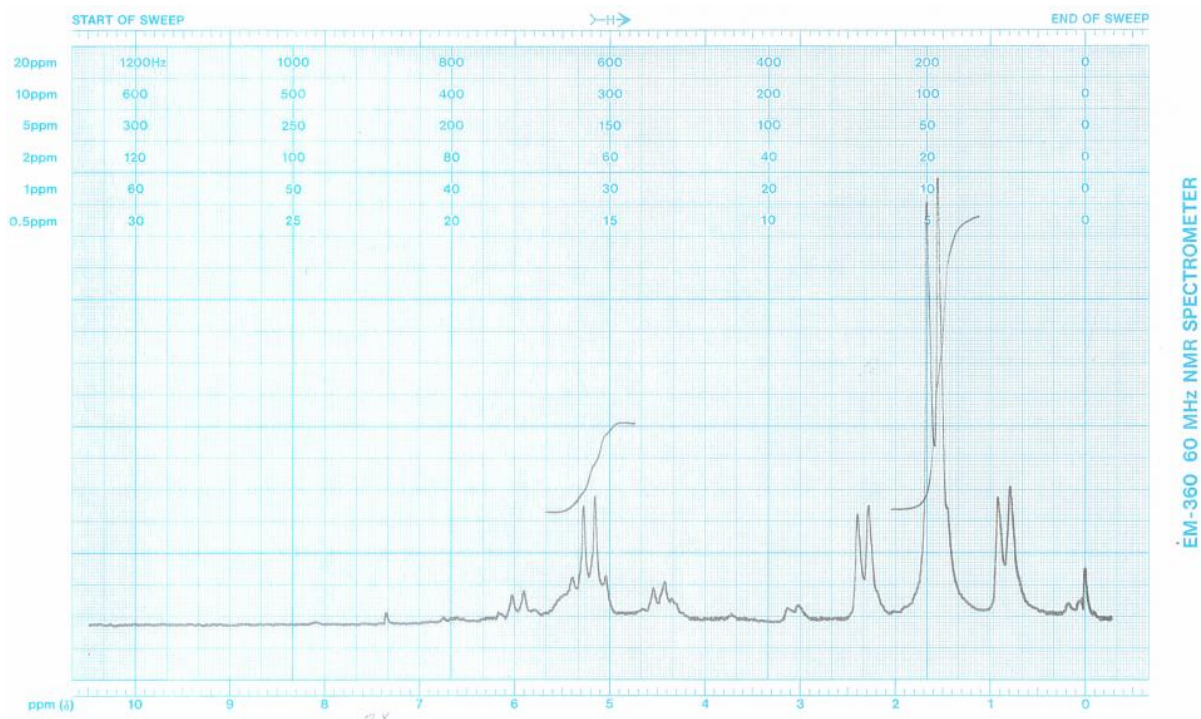


Figura 95. Fotografía del sistema utilizado para las pruebas experimentales



Figura 96. Fotografía del polímero obtenido con 0.75% de catalizador en 8 h



Figura 97. Fotografía del polímero obtenido con 1% de catalizador en 8 h



D. POLIMERIZACIÓN VARIANDO TEMPERATURAS

- Datos originales

Cuadro 72. Gramos de agua generados en la oligomerización de ácido láctico

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	20.2	22.10	22.4	22.2
5	22.9	19.2	19.7	22.5
3	19.7	17.3	18.5	23.0
1	15.6	20.5	22.8	19.6
0.5	20.5	15.1	22.5	14.6
g de agua obtenidos en la oligomerización (± 0.1 g)				

Cuadro 73. Gramos de oligómero utilizados en la polimerización

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	50.9	54.1	51.5	55.3
5	56.8	56.8	55.8	56.7
3	50.9	58.0	59.2	58.6
1	59.0	50.4	54.1	56.7
0.5	53.4	58.7	51.8	50.4
g de oligómero utilizado para la polimerización (± 0.1 g)				

Cuadro 74. Gramos de agua generados en la polimerización

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	3.3	4.1	2.6	2.0
5	2.5	2.9	3.0	0.8
3	1.6	2.8	3.1	1.9
1	3.2	1.1	0.7	1.7
0.5	0.8	0.7	1.2	6.0
g de agua obtenidos en la polimerización (± 0.1 g)				

- Datos calculados

Cuadro 75. Moles de agua generados en la oligomerización

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	1.12	1.23	1.24	1.23
5	1.27	1.07	1.09	1.25
3	1.09	0.96	1.03	1.28
1	0.87	1.14	1.27	1.09
0.5	1.14	0.84	1.25	0.81
Moles de agua obtenidos en la oligomerización				

Cuadro 76. Moles de agua generados en la polimerización

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	0.18	0.23	0.14	0.11
5	0.14	0.16	0.17	0.04
3	0.09	0.16	0.17	0.11
1	0.18	0.06	0.04	0.09
0.5	0.04	0.04	0.07	0.33
Moles de agua obtenidos en la polimerización				

Cuadro 77. Moles de agua totales generados en oligomerización y polimerización (sin humedad inicial)

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	0.80	0.95	0.88	0.83
5	0.90	0.72	0.75	0.78
3	0.67	0.61	0.69	0.87
1	0.54	0.69	0.80	0.67
0.5	0.67	0.37	0.81	0.64

Moles de agua totales obtenidos (sin humedad inicial)

Cuadro 78. Moles de sitios activos presentes

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	0.80	0.95	0.88	0.83
5	0.90	0.72	0.75	0.78
3	0.67	0.61	0.69	0.87
1	0.54	0.69	0.80	0.67
0.5	0.67	0.37	0.81	0.64

Moles de sitios activos (COOH) presentes

Cuadro 79. Grado de conversión (p) de la reacción de polimerización

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	0.78	0.93	0.86	0.82
5	0.89	0.71	0.74	0.77
3	0.66	0.60	0.68	0.86
1	0.53	0.68	0.78	0.66
0.5	0.66	0.36	0.79	0.62

P

Cuadro 80. Longitud de la cadena (n) del polímero

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	4.60	14.32	7.39	5.59
5	8.81	3.41	3.83	4.38
3	2.96	2.48	3.12	7.10
1	2.11	3.12	4.60	2.96
0.5	2.96	1.57	4.85	2.66
		N		

Cuadro 81. Peso molecular promedio del polímero

Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	331.78	1032.20	532.54	402.61
5	635.00	245.43	276.24	315.90
3	213.65	178.90	224.55	511.89
1	152.11	224.55	331.78	213.65
0.5	213.65	113.03	349.34	191.91
	Peso molecular promedio (g/mol)			

Cuadro 82. Conversiones del polímero utilizadas en cada temperatura a diferentes tiempos

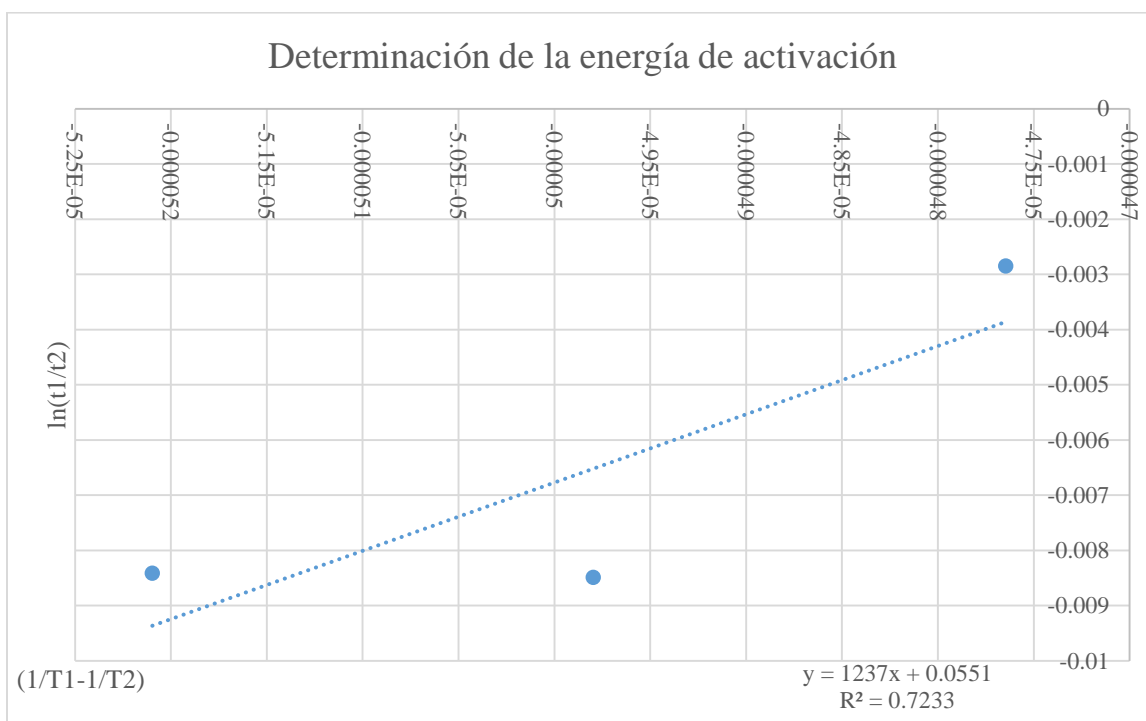
Horas	Temperatura (°C)			
	160	170	180	190
8	-	0.93	0.86	0.82
5	0.89	0.71	0.74	0.77
3	0.66	0.60	0.68	-
1	0.53	-	-	0.66
0.5	-	-	-	0.62
0	0.58	0.53	0.66	0.61

Cuadro 83. Datos calculados para la determinación de la energía de activación de la reacción

t (h)	T (°C)	T (K)	t1/t2	ln(t1/t2)	(1/T1-1/T2)
3.51	190	463.15	0.997159091	-0.002844952	-4.76471E-05
3.52	180	453.15	0.991549296	-0.008486614	-4.97975E-05
3.55	170	443.15	0.991620112	-0.008415197	-5.20968E-05
3.58	160	433.15			

Conversión = 0.7

Figura 98. Linealización para la determinación de la energía de activación



Cuadro 84. Determinación de orden de reacción de polimerización a 190 °C con el método integral

t (h)	CA (mol/L)	1/CA ^{0.8}
0	7.80	0.193281759
0.5	7.56	0.198211318
1	6.79	0.215980457
5	4.59	0.295319821
8	3.60	0.358557339

Figura 99. Determinación de orden de reacción de polimerización a 190 °C usando método integral

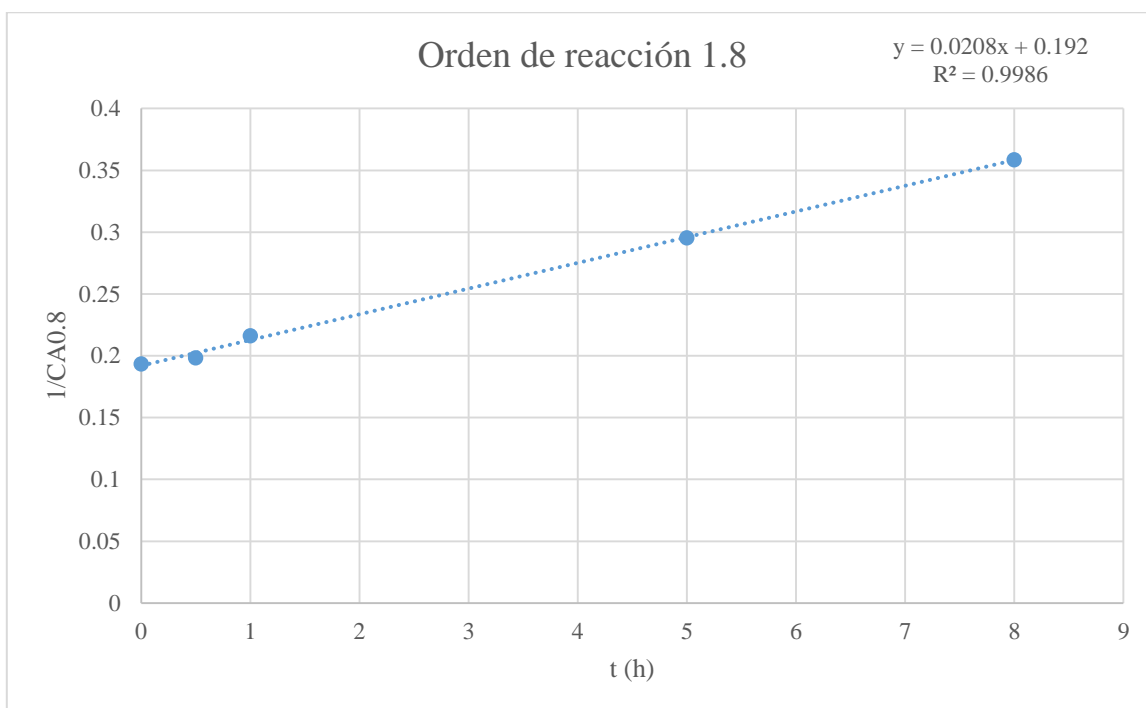
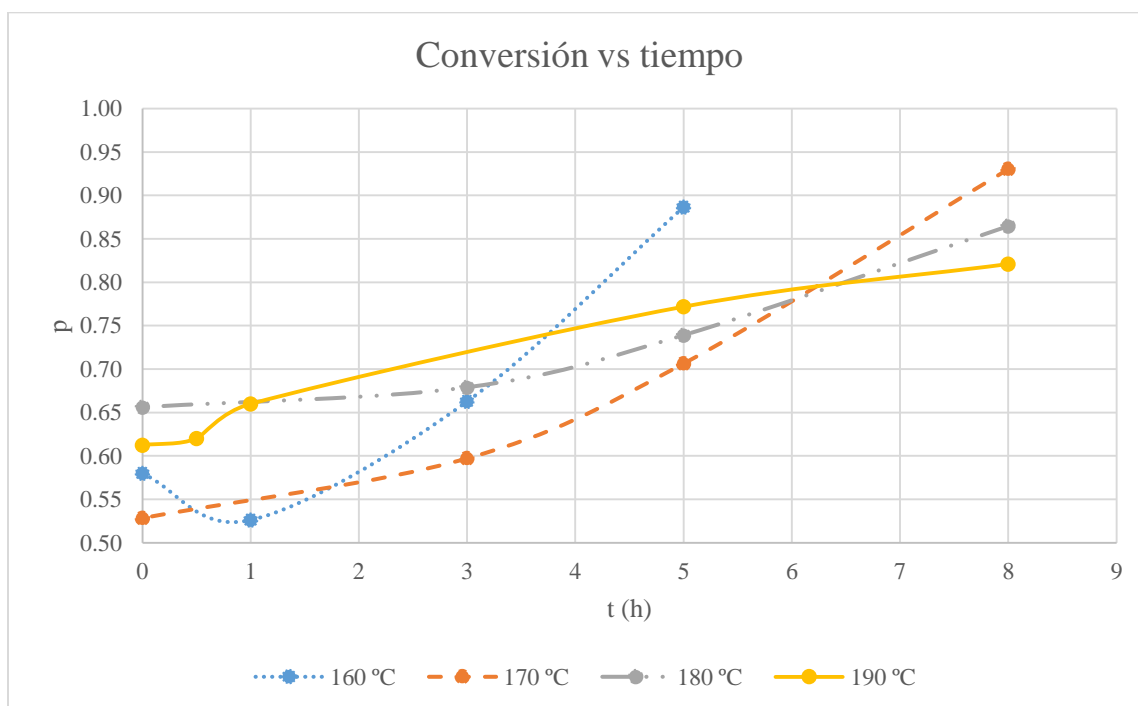


Figura 100. Gráfica de conversión vs tiempo para cada temperatura



- Cálculos

Cálculo #1: Moles de agua obtenidos en la reacción de oligomerización

$$22.1 \text{ g } H_2O \left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.01 \text{ g } H_2O} \right) = 1.23 \text{ mol } H_2O$$

Ejemplo del cálculo utilizando los gramos de agua obtenidos para el oligómero utilizado en la polimerización de 8 horas a 170 °C. Se realizó el mismo cálculo para los demás tiempos de reacción (5 h, 3 h, 1 h y 0.5 h) y para las demás temperaturas (160 °C, 180 °C y 190 °C).

Cálculo #2: Moles de agua obtenidos en la reacción de polimerización

$$4.1 \text{ g } H_2O \left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.01 \text{ g } H_2O} \right) = 0.23 \text{ mol } H_2O$$

Ejemplo del cálculo utilizando los gramos de agua para la reacción de polimerización de 8 horas a 170 °C. Se realizó el mismo cálculo para los demás tiempos de reacción (5 h, 3 h, 1 h y 0.5 h) y para las demás temperaturas (160 °C, 180 °C y 190 °C).

Cálculo #3: Moles de sitios activos (COOH) en la reacción de polimerización

$$0.23 \text{ mol } H_2O \left(\frac{1 \text{ mol } COOH}{1 \text{ mol } H_2O} \right) = 0.23 \text{ mol } COOH$$

Ejemplo del cálculo utilizando los moles de agua para la reacción de polimerización de 8 horas a 170 °C. Se realizó el mismo cálculo para los demás tiempos de reacción (5 h, 3 h, 1 h y 0.5 h) y para las demás temperaturas (160 °C, 180 °C y 190 °C).

Cálculo #4: Moles iniciales de sitios activos (COOH) en el ácido láctico

$$(75 \text{ ml ácido láctico} * 0.9) \left(\frac{1.357 \text{ g ácido láctico}}{1 \text{ ml ácido láctico}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol ácido láctico}}{90.08 \text{ g ácido láctico}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol COOH}}{1 \text{ mol ácido láctico}} \right) \\ = 1.02 \text{ mol COOH}$$

Cálculo #5: Humedad inicial del ácido láctico utilizado (moles)

$$(75 \text{ ml ácido láctico}) \left(\frac{1.357 \text{ g ácido láctico}}{1 \text{ ml ácido láctico}} \right) (9\% \text{ humedad}) = 9.16 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$9.16 \text{ g H}_2\text{O} \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.01 \text{ g H}_2\text{O}} \right) = 0.51 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Estos moles de agua fueron restados a los moles totales de agua obtenidos en la reacción de oligomerización y polimerización.

Cálculo #6: Grado de conversión en la reacción de polimerización

Utilizando la ecuación 12:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

$$p = \frac{0.95 \text{ mol COOH}}{1.02 \text{ mol COOH}} = 0.93$$

Ejemplo del cálculo utilizando los moles de COOH para la reacción de polimerización de 8 horas a 170 °C. Se realizó el mismo cálculo para los demás tiempos de reacción (5 h, 3 h, 1 h y 0.5 h) y para las demás temperaturas (160 °C, 180 °C y 190 °C)

Cálculo #7: Longitud de la cadena del polímero en la reacción de polimerización

Utilizando la ecuación 13:

$$n = \frac{1}{1-p}$$

$$n = \frac{1}{1-0.93} = 14.32$$

Ejemplo del cálculo utilizando la conversión para la reacción de polimerización de 8 horas a 170 °C. Se realizó el mismo cálculo para los demás tiempos de reacción (5 h, 3 h, 1 h y 0.5 h) y para las demás temperaturas (160 °C, 180 °C y 190 °C).

Cálculo #8: Peso molecular de la unidad repetitiva del poliácido láctico

$$\text{Peso molecular}_{\text{unidad repetitiva}} = \text{Peso molecular}_{\text{ácido láctico}} - \text{Peso molecular}_{\text{agua}}$$

$$\text{Peso molecular}_{\text{unidad repetitiva}} = 90.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} - 18.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Peso molecular}_{\text{unidad repetitiva}} = 72.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Cálculo #9: Peso molecular promedio en la reacción de polimerización

$$\text{Peso molecular promedio} = \text{Peso molecular}_{\text{unidad repetitiva}} * n$$

$$\text{Peso molecular promedio} = 72.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 14.32$$

$$\text{Peso molecular promedio} = 1032.20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Ejemplo del cálculo utilizando la longitud de la cadena para la reacción de polimerización de 8 horas a 170 °C. Se realizó el mismo cálculo para los demás tiempos de reacción (5 h, 3 h, 1 h y 0.5 h) y para las demás temperaturas (160 °C, 180 °C y 190 °C).

Cálculo #10: Concentración de sitios activos (COOH)

$$C_A = \frac{0.61 \text{ mol COOH}}{0.0505 \text{ L}} = 12.03 \frac{\text{mol COOH}}{\text{L}}$$

Se llevó a cabo utilizando los moles de sitios activos (COOH) a cierta temperatura, en este caso 170 °C, y un tiempo de 3 horas. Este cálculo se realizó también para los demás tiempos y temperaturas. Para el volumen se tomó en cuenta 50 ml de oligómero y 0.5 ml de catalizador (octoato de estaño).

Cálculo #11: Orden de reacción y constante cinética por medio del método integral para los datos a 190 °C

Para un orden de reacción mayor a 1 se tiene que:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

$$\int \frac{dC_A}{C_A^n} = \int -kdt$$

Integrando de C_{A0} a C_A se obtiene que:

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{C_{A0}^{n-1}}$$

De las ecuaciones 12 y 13 se sabe que:

$$\text{Peso molecular promedio} = \frac{C_{A0} * \text{Peso molecular}_{\text{unidad repetitiva}}}{C_A}$$

Por lo tanto, despejando y sustituyendo para C_A se obtiene que:

$$\text{Peso molecular promedio} = \frac{C_{A0} * \text{Peso molecular}_{\text{unidad repetitiva}}}{\left[\frac{1}{(n-1)kt + \frac{1}{C_{A0}^{n-1}}} \right]^{\frac{1}{n-1}}}$$

Se grafica tanto el peso molecular promedio como $1/C_A^{0.8}$ contra el tiempo para obtener la figura #9 y figura #11. Variando el orden de reacción (n) se ajusta al modelo y se obtiene la constante de velocidad de reacción para la temperatura de 190 °C.

$$k = 0.0208 \frac{L^{0.8}}{mol^{0.8}h}$$

Cálculo #12: Determinación de la constante de frecuencia k_0 y la velocidad de reacción

Utilizando la ecuación 10:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$0.0208 \frac{1}{h} = k_0 e^{\frac{1237.04}{463.15}}$$

Despejando para k_0 :

$$k_0 = 0.3005 \frac{L^{0.8}}{mol^{0.8}h}$$

Si:

$$r_A = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} * C_A^n$$

Entonces:

$$-r_{COOH} = 0.3005 e^{\frac{1237.04}{T}} * C_{COOH}^{1.8}$$

Cálculo #13: Espacio – tiempo (τ)

Utilizando la ecuación 19:

$$\tau = \frac{C_{A0}(X_{Af} - X_{Ai})}{(-r_A)_f}$$

Se utilizó una concentración inicial ($C_{A0} = 11.6 \text{ mol/L}$) obtenida de una reacción experimental de oligomerización de ácido láctico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. De esta manera se obtuvo también la conversión inicial ($X_{Ai} = 0.87$), para la conversión final se asumió un X_{Af} igual a 0.95. Utilizando la ecuación de velocidad de reacción obtenida en el cálculo #12, una temperatura de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y la concentración a esta conversión final se obtiene:

$$\tau = \frac{11.6 \frac{\text{mol}}{\text{L}} (0.95 - 0.87)}{0.3005 e^{\frac{1237.04}{463.15}} * \left(0.58 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1.8}}$$

$$\tau = 118.9 \text{ h}$$

Cálculo #14: Volumen del reactor para la reacción de polimerización

Suponiendo una producción anual de 1,500 toneladas de poliácido láctico, se estimó una producción de aproximadamente $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$.

Despejando el volumen de la ecuación 21:

$$V = \tau * v$$

$$V = 118.9 \text{ h} * 0.1 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

$$V = 13.62 \text{ m}^3$$

Cálculo #15: Altura y diámetro del reactor a utilizar

Diseñando un reactor cilíndrico:

$$V = \frac{\pi}{4} * D^2 * h$$

Utilizando como regla gruesa que el diámetro debe ser igual a la altura del nivel del líquido en el reactor, dando un 30% de factor de seguridad se tiene la siguiente relación: $h = 1.3 * D$

Por lo tanto:

$$V = \frac{\pi}{4} * D^2 * 1.3 * D$$

Utilizando el volumen obtenido en el cálculo 14 y despejando para el D:

$$D = 2.37 \text{ m}$$

Por lo tanto:

$$h = 3.08 \text{ m}$$

Cálculo #16: Cálculo de la potencia del agitador

Según la literatura, para una reacción de polimerización de PLA por policondensación, la velocidad de agitación debe ser de aprox. 100 rpm.

Entonces:

$$Re = \frac{N_i D_i \rho}{\mu}$$

donde N_i es la velocidad de agitación en rps y D_i el diámetro del reactor.

Se utilizó la viscosidad del ácido láctico y la densidad encontrada para el PLA:

$$Re = \frac{\left(1.66 \frac{1}{s}\right) (2.37 \text{ m}) \left(1300 \frac{kg}{m^3}\right)}{0.04 \text{ Pa} * s}$$

$$Re = 3.05 \times 10^5$$

Se obtiene el número de potencia ($Np=0.4$) con la Figura #14:

$$Np = \frac{P}{\rho N i^3 D_i^5}$$

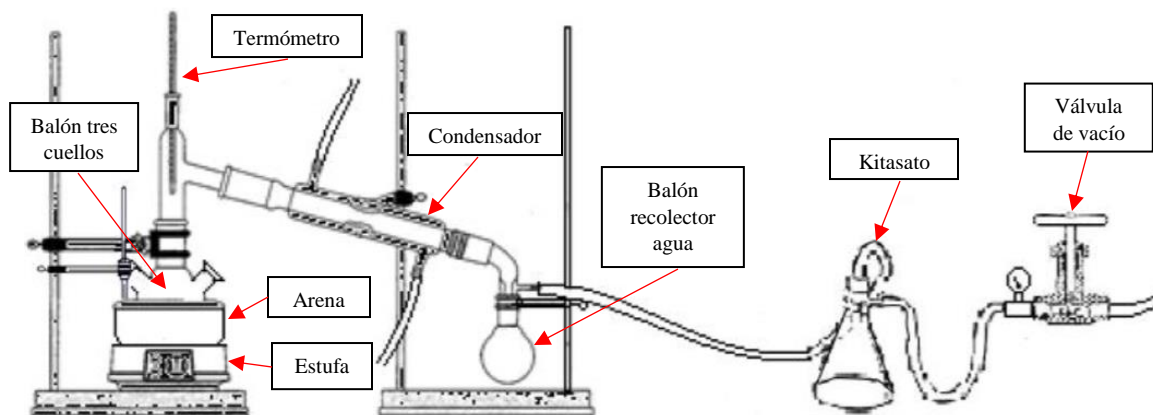
Despejando para la potencia (P):

$$P = Np * \rho N i^3 D_i^5$$

Entonces:

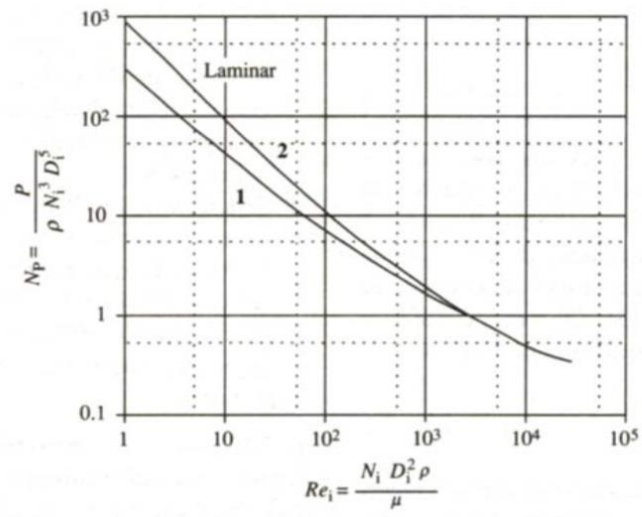
$$P = 0.4 * 1300 \frac{kg}{m^3} * \left(1.66 \frac{1}{s}\right)^3 (2.37 m)^5 = 180,618.72 \frac{kg * m^2}{s^3} = 180 kW$$

Figura 101. Diagrama del sistema a escala laboratorio



(García, 2014)

Figura 102. Correlación entre número de potencia y número de Reynolds para agitador helicoidal (2)



XIII. GLOSARIO

Ácido láctico: ácido carboxílico de tres carbonos producido por fermentación o síntesis química, utilizado para la producción de poli (ácido láctico).

Bacterias ácido lácticas: Son microorganismos gram positivos, microaerófilos y catalasa negativos, forman ácido láctico como producto principal de la fermentación de los azúcares y pueden ser homofermentativos o heterofermentativos según la cantidad y la presencia del ácido

Catalizador: una sustancia que introducida en pequeñas cantidades origina un gran cambio en la composición de un sistema reaccionante

Cinética química: es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas.

Constante cinética: es una constante de la ecuación de velocidad de reacción que proporciona una medida útil de la velocidad de una reacción química a una temperatura determinada.

Conversión: es el número de moles de un compuesto que han reaccionado por mol del compuesto alimentado inicialmente al sistema.

Degradación: deterioro grave en el estado de una cosa por disminución o por pérdida de alguna de sus cualidades.

Espacio-tiempo: es el tiempo necesario para procesar un volumen de reactor de fluido con base en las condiciones de entrada.

Fermentación ácido láctica: Desde el punto de vista bioquímico de la fermentación es muy importante, ya que principalmente se basa en la generación de energía para el cuerpo.

Lactosuero: es un líquido claro de color amarillo verdoso subproducto del procesamiento de leche en la elaboración de quesos.

Melaza: subproducto líquido y espeso derivado de la producción de azúcar.

Monómero: es la pequeña unidad que reacciona muchas veces dando un polímero como resultado.

Octoato de estaño: es un compuesto usado como catalizador para la reacción de polimerización del ácido láctico en poli (ácido láctico).

Oligómero: molécula que consta de un número finito de unidades de monómeros.

Orden de reacción: el orden de reacción respecto a un reactivo es el exponente que afecta a su concentración en la ecuación de velocidad de reacción.

Policondensación: es el proceso en el que dos moléculas diferentes reaccionan entre sí, dando lugar a uniones entre ellas mediante las que se forman macromoléculas y a la vez obteniéndose unos subproductos no polimerizables, como el agua.

Polimerización: reacción que se da cuando los monómeros se enlazan en unidades repetitivas para formar moléculas más largas y más grandes.

Polímero: son moléculas de cadena larga (a veces conocidas como macromoléculas) que se forman por polimerización, esto es, por el enlace y enlace cruzado de diferentes monómeros. Un monómero es el bloque constructivo básico de un polímero.

Poli (ácido láctico): es un poliéster, es decir, se encuentra formado por unidades de ácido láctico unidas por enlaces éster (entre el grupo carboxilo de una molécula con el grupo hidroxilo de la vecina).

Reactor: es un aparato que proporciona un espacio, aislado de los alrededores, donde la reacción química puede tener lugar en las condiciones deseadas de temperatura, presión y concentración.

Reflujo: técnica experimental de laboratorio para el calentamiento de reacciones que transcurren a temperatura superior a la ambiente, y se debe mantener un volumen constante.

Transferencia de calor: es la transferencia de energía en forma de calor de un cuerpo que se encuentra a una temperatura mayor, a un cuerpo con una temperatura menor.

Velocidad de reacción: es la variación que experimenta la concentración de uno de los reactivos o de los productos de la reacción en la unidad de tiempo.